ÜBER DEN EINBAU VON ALKALIIONEN IN GEORDNETE SAUERSTOFFPEROWSKITE MIT Te^{VI}, W^{VI} und U^{VI}

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Heinz Roller
aus Maichingen

1978

ÜBER DEN EINBAU VON ALKALIIONEN IN GEORDNETE SAUERSTOFFPEROWSKITE MIT Te^{VI}, W^{VI} und U^{VI}

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Heinz Roller
aus Maichingen

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1978

Dekan:	Prof. Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. S. Kemmler-Sack
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle

Abstract

ROLLER, HEINZ

ÜBER DEN EINBAU VON ALKALIIONEN IN GEORDNETE SAUERSTOFF-PEROWSKITE MIT Te^{VI}, W^{VI} UND U^{VI}

Der überwiegende Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Perowskiten des Typs $A_2^{II}B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$ - die sich formal von den Verbindungen $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ durch die Substitution $B^{II} \leftarrow 1/2\ B^{I} + 1/2\ B^{III}$ ableiten - mit A^{II} = Ba, Sr, Ca; B^{I} = Li, Na; B^{III} = La, Nd, Sm, Gd, Y, In, Sc und M^{VI} = Te, W und U. Sie wurden röntgenographisch, schwingungs - und elektronenspektroskopisch untersucht. Die Verbindungen mit A = Ba und M^{VI} = Te, W kristallisieren in einem kubischen, 1:1 geordneten Perowskitgitter. In den Systemen mit A = Sr und M^{VI} = W existieren 2 Typen von Verbindungen. Beim Typ I- mit den großen dreiwertigen Ionen realisiert - befinden sich die B^{III} im Tausch gegen 1/2 Sr^{II} in den A - Positionen: $\langle Sr_{1\ 1/2}B^{III}_{1/2}\rangle(B^{I}_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$. Diese partielle Kationeninversion konnte durch Intensitätsberechnungen und schwingungsspektroskopische Messungen nachgewiesen, sowie durch Analyse der diffusen Reflexionsspektren bestätigt werden. Der Typ II - mit den kleinen B^{III}- Ionen - besitzt die normale Kationenverteilung: $\langle Sr_2\rangle(B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2})WO_6$. Die Gittersymmetrie ist hier abhängig von den Ionenradien.

Im Unterschied zu den Reihen mit W^{VI} und Te^{VI} ist in den Systemen $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ mit B^{III} = La, Nd, Sm Polymorphie zu beobachten. Vergleichbare Polymorphieerscheinungen werden allein in Perowskiten der Zusammensetzung $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}U^{VI}O_6$ vorgefunden. Wie dort ist die Umwandlung HT→TT mit Ordnungsphänomenen - nämlich der Bildung und Ausrichtung von gestauchten UO_6-Oktaedern - verknüpft. Diese enge Verwandtschaft führt zu dem Schluss, daß die kleineren Alkaliionen im Gitter vergleichbare Funktionen wie Kationenfehlstellen übernehmen können.

Im Teil C der Arbeit sind Untersuchungen an den Systemen $AO\text{-}B^{I}_2O\text{-}M^{VI}O_3$ - insbesonders an Perowskiten des Typs $A_2BM^{VI}O_{5\ 1/2}\square_{1/2}$ - zusammenfassend dargestellt.

Frau Prof. Dr. S. Kemmler-Sack

möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich für die Überlassung des Themas und die wertvollen Anregungen und Diskussionen danken.

Die flammenphotometrischen Bestimmungen wurden im Institut für Organische Chemie durchgeführt, hierfür gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. E. Bayer. Herrn Dr. W. Jäger sei für die Einweisung am Gerät gedankt.

Für die Aufnahme der FIR - und Raman - Spektren möchte ich Herrn Prof. Dr. E. Lindner, Institut für Anorganische Chemie II, ebenfalls danken.

Frau R. Hüpper sei für die Aufnahme der Röntgenspektren gedankt.

Für die Genehmigung zur Benutzung der Rechenprogramme zur Berechnung von Kraftkonstanten, M-O - Abständen und Bindungsgraden gilt mein Dank Herrn Dr. A. Fadini.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A EINLEITUNG..... 1

B ALLGEMEINER TEIL..... 4

1. Darstellung, Analyse und Struktur..... 4

1.1. Perowskite mit M^{VI} = Te

Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ 4

1.1.1. Darstellung und Analyse..... 4

1.1.2. Röntgenographische Untersuchungen und Dichtemessungen..... 6

1.2. Perowskite mit M^{VI} = W

Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$..... 8

1.2.1. Darstellung und Analyse..... 8

1.2.2. Röntgenographische Untersuchungen und Dichtemessungen..... 11

1.2.2.1. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ 11

1.2.2.2. Das System $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$..... 14

1.2.2.3. Das System $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$..... 16

1.2.2.4. Das System $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$..... 21

1.2.2.5. Dichtemessungen in den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$..... 22

1.2.2.6. Intensitätsberechnungen..... 22

1.3. Perowskite mit M^{VI} = U

Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ 27

1.3.1. Darstellung und Analyse..... 27

Seite

1.3.2. Röntgenographische Untersuchungen und Dichtemessungen..... 29

1.3.2.1. Das System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$..... 29

1.3.2.2. Das System $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$..... 32

1.3.2.3. Dichtemessungen in den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$..... 42

2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen..... 43

2.1. Allgemeines..... 43

2.2. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ 47

2.2.1. Das System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$..... 47

2.2.2. Das System $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$..... 51

2.2.3. Ramanspektren aus den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$..... 55

2.3. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ 56

2.3.1. Das System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$..... 56

2.3.2. Das System $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$..... 59

2.3.3. Ramanspektren aus den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$..... 63

2.4. Die Systeme $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ 64

2.4.1. Das System $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$..... 64

2.4.2. Das System $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$..... 67

2.5. Das System $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$..... 70

2.6. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ 70

2.6.1. Das System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$..... 71

2.6.2. Das System $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$..... 76

2.7. Berechnung von Kraftkonstanten, M - O - Abständen und Bindungsgraden..... 81

Seite

2.7.1. Kraftkonstanten F_{11} - F_{55}, f_{MO} und $f'_{MO/MO}$..... 81

2.7.2. M - O - Abstände und Bindungsgrade..... 85

2.7.3. f_{BO} - Kraftkonstanten..... 88

3. Elektronenspektroskopische Untersuchungen..... 91

3.1. Allgemeines..... 91

3.2. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ 92

3.3. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$..... 96

3.3.1. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ 97

3.3.2. Die Systeme $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ 100

3.3.3. Das System $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$..... 104

3.4. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ 106

3.5. 4f⟶4f - Übergänge in den Termsystemen des Nd^{3+} ($4f^3$) und Sm^{3+} ($4f^5$)..... 113

3.5.1. 4f⟶4f - Übergänge im Termsystem des Nd^{3+} ($4f^3$)..... 113

3.5.2. 4f⟶4f - Übergänge im Termsystem des Sm^{3+} ($4f^5$)..... 117

3.5.3. 4f⟶4f - Übergänge im Termsystem des Nd^{3+} ($4f^3$) bzw. Sm^{3+} ($4f^5$) in den Verbindungen $Ba_2B^I_{1/2}Nd_{1/2}UO_6$ und $Ba_2B^I_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$ mit B^I = Li, Na..... 119

4. Diskussion..... 120

C UNTERSUCHUNGEN IN DEN SYSTEMEN $A^{II}O$ - B^I_2O - $M^{VI}O_3$ mit A^{II} = Ba, Sr; B^I = Li, Na, K und M^{VI} = W, U..... 130

1. Verbindungen mit M^{VI} = W..... 130

Seite

1.1. Allgemeines..... 130

1.2. Versuche zur Darstellung von $Ba_2LiWO_5\ 1/2\square_{1/2}$ 130

1.3. Versuche zur Darstellung von $Ba_2NaWO_5\ 1/2\square_{1/2}$ 131

1.4 Darstellung von $Sr_2Li_{0,8}W_{1,2}O_6$ und $Sr_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6$..... 133

2. Verbindungen mit M^{VI} = U..... 134

2.1. Allgemeines..... 134

2.2. Versuche zur Darstellung von $Ba_2LiUO_5\ 1/2\square_{1/2}$ 135

2.3. Versuche zur Darstellung von $Ba_2NaUO_5\ 1/2\square_{1/2}$ 135

2.4. Versuche zur Darstellung von $Ba_2KUO_5\ 1/2\square_{1/2}$. 135

2.5. Untersuchungen im System BaO - Na_2O - UO_3..... 136

D EXPERIMENTELLE ANGABEN..... 138

1. Ausgangsprodukte..... 138

2. Analysen..... 138

2.1. Te - Analysen..... 138

2.2. W - Analysen..... 138

2.3. U - Analysen..... 139

2.4. Li - und Na - Analysen..... 139

2.4.1. Te - Verbindungen..... 139

2.4.2. W - Verbindungen..... 140

2.4.3. U - Verbindungen..... 140

3. Dichtebestimmung..... 140

4. Röntgenographische Messungen..... 141

5. Intensitätsberechnungen..... 141

6. Schwingungsspektroskopische Messungen..... 141

6.1. IR - spektroskopische Messungen..... 141

6.2. FIR - spektroskopische Messungen..... 141

6.3. Erläuterung zu den Abb..... 142

6.4. Raman - spektroskopische Messungen..... 142

Seite

7. Reflexionsspektroskopische Messungen..... 142

LITERATURVERZEICHNIS..... 143

PROGRAMMANHANG..... 146

A EINLEITUNG

Geordnete Sauerstoffperowskite mit sechswertigen, oktaedrisch koordinierten Metallionen besitzen in der Regel die Stöchiometrie $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$. Von dieser Verbindungsklasse sind eine Vielzahl von Vertretern bekannt [1]. Dagegen werden bisher nur wenige Verbindungen beschrieben, die Alkaliionen in den B - Positionen enthalten. Ihre Zusammensetzung fällt in eine der 3 Gruppen:

I $A_2^{II}B^{I}M^{VI}O_{5\ 1/2}\square_{1/2}$ mit A^{II} = Ba, Sr; B^{I} = Li, Na und M^{VI} = Mo, W, U [2,3,4]

II $A^{II}A^{III}B^{I}M^{VI}O_6$ mit A^{II} = Ba, Sr; A^{III} = La; B^{I} = Li, Na, K und M^{VI} = Mo, Te, W, U [5-8]

III $A_2^{II}B^{I}_{4/5}M^{VI}_{6/5}O_6 = A^{II}_{10}B^{I}_{4}M^{VI}_{6}O_{30}$ mit A^{II} = Ba, Sr; B^{I} = Li, Na und M^{VI} = Te, W, U [9-17]

Perowskite der Gruppe I leiten sich von der Stöchiometrie $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ durch Substitution von B^{II} durch B^{I} und Einführung von Fehlstellen im Anionengitter ab. Sie werden mit M^{VI} = Mo, W als kubische 1:1 geordnete Perowskite beschrieben [2,3]. Die beiden bisher bekannten U^{VI} - Verbindungen kristallisieren rhombisch [4].

Verbindungen der Gruppe II gehen aus den geordneten Perowskiten $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ durch Substitution von einem A^{II} - Ion durch A^{III} und entsprechend von B^{II} durch B^{I} hervor. Die bisher dargestellten Verbindungen dieses Typs besitzen ein kubisches 1:1 geordnetes Perowskitgitter [5-8].

Für die Gruppe III wird der Einbau von Alkali durch die Erhöhung des Anteils an M^{VI} - Ionen möglich. Die Lithium - Ver-

bindung, $Ba_{10}Li_4W_6O_{30}$, kristallisiert in einer hexagonalen Perowskit - Stapelvarianten vom 10 L - Typ [9-13]. Die übrigen bekannten Verbindungen dieses Typs werden als kubische 1:1 geordnete Perowskite beschrieben [14-17].

In der vorliegenden Arbeit wird zur Darstellung von alkalihaltigen Sauerstoffperowskiten mit M^{VI} ein weiteres Substitutionsprinzip (IV) angewandt: ausgehend von der Stöchiometrie $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ sollte ein Einbau von Alkali durch die Substitution $B^{II} \longleftarrow 1/2\ B^{I} + 1/2\ B^{III}$ herbeizuführen sein. Dieser Verbindungsklasse kommt die Zusammensetzung

IV $\quad A_2^{II}B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$

zu. Systematische Untersuchungen wurden für folgende Ionenkombinationen durchgeführt:
A^{II} = Ba, Sr, Ca; B^{I} = Li, Na; B^{III} = La, Nd, Sm, Gd, Y, In, Sc und M^{VI} = Te, W, U.

Im Teil B (Allgemeiner Teil) wird über die röntgenographischen, schwingunsspektroskopischen und elektronenspektroskopischen Untersuchungen sowie über die Deutung der Ergebnisse berichtet. Die analytischen Bestimmungen erforderten, insbesondere für die Alkalianalysen, die Ausarbeitung von geeigneten Verfahren, die im Teil D (Experimentelle Angaben) beschrieben sind.

Der Teil C (Untersuchungen in den Systemen $A^{II}O - B^{I}_2O - M^{VI}O_3$ mit A^{II} = Ba, Sr; B^{I} = Li, Na, K und M^{VI} = W, U) berichtet zusammenfassend über Versuche zur Darstellung von Sauerstoffperowskiten der Gruppe III, $A_2^{II}B^{I}M^{VI}O_{5\ 1/2}\square_{1/2}$. Nachdem zahlreiche Versuche gezeigt hatten, daß Verbindungen dieser Stöchiometrie offenbar nicht existent sind, wurden die Arbeiten auf diesem Gebiet abgebrochen.

Über einige Resultate der oben skizzierten Arbeiten sowie über weitere Untersuchungsergebnisse wurde bereits getrennt berichtet:

I) R. Braun, S. Kemmler-Sack, H. Roller, I. Seemann und I. Wall, " Über Perowskitphasen im System BaO - UO_{2+x} mit $x < 1$ ", Z. anorg. allg. Chem. 415, 133 (1975).

II) H. Roller und S. Kemmler-Sack, " Über Perowskite $A_2^{II}B_{0,5}^{I}B_{0,5}^{III}W^{VI}O_6$ ", Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

III) H. Roller und S. Kemmler-Sack, " Über Perowskite $Ba_2B_{1/2}^{I}B_{1/2}^{III}U^{VI}O_6$ ", Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

B ALLGEMEINER TEIL

1. Darstellung, Analyse und Struktur

1.1. Perowskite mit M^{VI} = Te

Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$

1.1.1. Darstellung und Analyse

In beiden Systemen sollten Verbindungen mit B^{III} = La, Nd, Sm, Gd, Y, In und Sc dargestellt werden. Dazu wurde das stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, A_2CO_3 (Li bzw. Na), B_2O_3 und TeO_2 mit 5 - 10 % Überschuß an Alkalicarbonat versetzt, sorgfältig verrieben und bei 400 °C in den Ofen eingesetzt. Um ein Verdampfen des Tellurdioxids zu verhindern, musste die Reaktionstemperatur langsam (in Schritten von 50 °C innerhalb von 48 h) von 400 °C auf 1000 °C gesteigert werden. Zur vollständigen Umsetzung war nach erneuter Zugabe von 5 - 10 % Alkalicarbonat ein 2 - 3 stündiges Erhitzen auf 1250 °C erforderlich. Die Zugabe von A_2CO_3 erwies sich als notwendig, da das in den Verbindungen enthaltene Alkalioxid bei den hohen Reaktionstemperaturen eine merkliche Flüchtigkeit besitzt und diese Verluste ausgeglichen werden mussten. Eine Verunreinigung der Reaktionsprodukte mit unumgesetztem A_2CO_3 oder A_2O wurde dagegen nicht festgestellt (s. die analytischen Untersuchungen in Tab. 1). Der Reaktionsumsatz wurde röntgenographisch verfolgt. Ohne Zugabe zusätzlichen Alkalicarbonats erwiesen sich die Präparate als inhomogen. Die Aufnahmen zeigten außer den Reflexen des Hauptprodukts noch mehrere schwächere bei 2ϑ = 28° bis 30°. Bei der Mehrzahl der Verbindungen konnten diese durch den Alkalicarbonatzusatz zum Verschwinden gebracht werden.

Die Präparate wurden entweder bei der Maximaltemperatur dem Ofen entnommen und an Luft erkalten lassen (HT - Formen) oder an Luft von 1000 °C auf 500 °C (100 °C / 24 h) abgekühlt (TT - Formen).

Die Farbe der erhaltenen Produkte (HT - wie TT - Form) ist weiß, mit Ausnahme der Nd - (schwach bläulich) bzw. der In - und Sc - Verbindungen (schwach grünlich).

In allen Reaktionsprodukten wurde nicht nur der Te - sondern auch der Alkaligehalt bestimmt, letzteres erschien wegen der Flüchtigkeit der Alkalioxide erforderlich. Eine Beschreibung befindet sich im experimentellen Teil D (unter 2.1. und 2.4.1.). Die Analysendaten können Tab. 1 entnommen werden.

Tab. 1 Analysendaten

Zusammensetzung	Alkali [%] gef.	ber.	Tellur [%] gef.	ber.
$Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}TeO_6$			21,9	22,34
$Ba_2Li_{1/2}Nd_{1/2}TeO_6$	0,62	0,605	22,1	22,24
$Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}TeO_6$			22,2	22,12
$Ba_2Li_{1/2}Gd_{1/2}TeO_6$			22,4	21,99
$Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$			23,2	23,36
$Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}TeO_6$	0,59	0,621	22,5	22,82
$Ba_2Li_{1/2}Sc_{1/2}TeO_6$	0,62	0,662	23,9	24,34
$Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}TeO_6$	1,89	1,985	22,2	22,03
$Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}TeO_6$	1,99	1,975	22,1	21,93
$Ba_2Na_{1/2}Sm_{1/2}TeO_6$	1,92	1,965	21,5	21,81
$Ba_2Na_{1/2}Gd_{1/2}TeO_6$	1,97	1,954	21,4	21,69
$Ba_2Na_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$	2,04	2,074	23,1	23,02
$Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}TeO_6$	2,04	2,027	22,4	22,50
$Ba_2Na_{1/2}Sc_{1/2}TeO_6$	2,25	2,160	23,2	23,97

Ein Vergleich der gefundenen und berechneten Werte für den Alkali - und Tellurgehalt ergibt eine gute Übereinstimmung. Eine Verunreinigung der Präparate mit überschüssigem A_2CO_3 ist daher auszuschliessen. Zum gleichen Resultat führen die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, die Carbonat - Freiheit ergaben, da sich kleine Anteile an Alkali - oder Erdalkalicarbonat leicht an den charakteristischen CO_3^{2-} - Schwingungen erkennen lassen.

1.1.2. Röntgenographische Untersuchungen und Dichtemessungen

Die Gitterkonstanten sowie die Röntgen- und Pyknometerdichten finden sich in Tab. 2. In Abb. 1 sind die Zellvolumina gegen die dritte Potenz des mittleren B - Ionenradius ($\bar{r}_B = {}^{r}B^{I}/_{2} + {}^{r}B^{III}/_{2}$) aufgetragen (Ionenradien aus [18]).

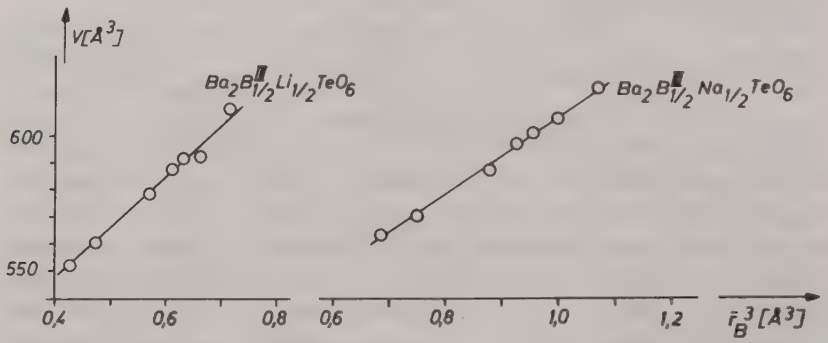


Abb. 1 Zellvolumina in Abhängigkeit von $\bar{r}_B^3$

Die Zählrohraufnahmen von HT- und TT - Präparaten zeigen das gleiche Linienmuster; die Gitterkonstanten stimmen im Rahmen der Fehlergrenze überein. Die Mehrzahl der Präparate ist röntgenographisch einheitlich; sie kristallisieren in einem 1:1 geordneten Perowskitgitter mit $\alpha_1\alpha_2$ - Aufspaltung bei höheren Winkelmarken. Die Auslöschungsbedingungen für ein flächenzentriertes Gitter (h k l = alle gerade oder alle ungerade) sind erfüllt.

In der Li - Reihe werden für B^{III} = Sm, Gd und Y neben den Reflexen des 1:1 geordneten Perowskits sehr schwach und für B^{III} = Sc schwach zusätzliche Linien einer weiteren Perowskitphase mit $2xa$ = 8,59 Å gefunden. In der Na - Reihe sind allein für B^{III} = Sc geringe Anteile der gleichen Phase zu beobachten.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, ergibt sich in beiden Reihen eine lineare Beziehung zwischen V und $\bar{r}_B^3$, wie es für isostrukturelle Verbindungen zu erwarten ist.

Tab. 2 Gitterkonstanten [Å] und Dichtewerte [g/cm^3]

Zusammensetzung	a	Dichte [g/cm^3] gef.	ber.
$Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}TeO_6$	$8,47_7$	$6,0_8$	$6,22_8$
$Ba_2Li_{1/2}Nd_{1/2}TeO_6$	$8,40_0$	$6,2_3$	$6,43_1$
$Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}TeO_6$	$8,39_5$	$6,4_0$	$6,43_1$
$Ba_2Li_{1/2}Gd_{1/2}TeO_6$	$8,37_5$	$6,4_4$	$6,56_2$
$Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$	$8,33_4$	$6,1_1$	$6,26_7$
$Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}TeO_6$	$8,24_8$	$6,3_6$	$6,61_9$
$Ba_2Li_{1/2}Sc_{1/2}TeO_6$	$8,20_6$	$6,0_6$	$6,30_1$
$Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}TeO_6$	$8,51_1$	$6,1_4$	$6,24_0$
$Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}TeO_6$	$8,45_9$	$6,3_2$	$6,38_5$
$Ba_2Na_{1/2}Sm_{1/2}TeO_6$	$8,43_7$	$6,4_0$	$6,46_9$
$Ba_2Na_{1/2}Gd_{1/2}TeO_6$	$8,41_8$	$6,5_1$	$6,55_1$
$Ba_2Na_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$	$8,37_2$	$6,2_0$	$6,27_3$
$Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}TeO_6$	$8,29_5$	$6,5_2$	$6,60_0$
$Ba_2Na_{1/2}Sc_{1/2}TeO_6$	$8,25_7$	$6,2_4$	$6,28_0$

Die Pyknometerdichten stehen in guter Übereinstimmung mit den für N = 4 berechneten Werten (s. Tab. 2). Wie die röntgenographischen Untersuchungen nahelegen, besitzen alle Verbindungen ein vollständig besetztes Gitter.

1.2. Perowskite mit M^{VI} = W

Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$

1.2.1. Darstellung und Analyse

In den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ gelangten Präparate mit B^{III} = La, Nd, Sm, Gd, Y, In und Sc zur Darstellung. In den entsprechenden Sr - Reihen wurden die gleichen B^{III} - Ionen außer Sc verwendet. Im System $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$ sollen die A - Ionen variiert werden. Die folgenden Kombinationen - $Ba_{1\ 1/2}Sr_{1/2}$, BaSr, $Ba_{1/2}Sr_{1\ 1/2}$, $Ba_{1\ 1/2}Ca_{1/2}$, $Sr_{1\ 1/2}Ca_{1/2}$ und SrCa fanden Verwendung.

Zur Darstellung wurden in allen Systemen das stöchiometrische Gemisch aus ACO_3 (A = Ba, Sr, Ca), B_2O_3 und WO_3; sowie A_2CO_3 (Li bzw. Na) mit einem 5 - 10 %-igen Überschuß eingewogen, sorgfältig verrieben und an Luft erhitzt. In einer ersten Reaktionsperiode wurden die Präparate innerhalb 10 Stunden stufenweise von 500 °C auf 1000 °C hochgeheizt und bei der Maximaltemperatur weitere 10 h belassen. Die vollständige Umsetzung erforderte für Reaktionsprodukte der Reihen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ nach erneuter Zugabe von 5 - 10 % des entsprechenden A_2CO_3 (Li, Na) eine weitere Temperatursteigerung von 1000 °C auf 1300 °C (innerhalb 2 - 3 h). Daran schlossen sich 1 - 3 Glühperioden von 10 - 20 -minütiger Dauer bei 1300 °C an. Der Reaktionsumsatz wurde röntgenographisch verfolgt.

Wegen der bei den angewandten hohen Temperaturen bereits starken Flüchtigkeit der Alkalioxide ist mit Zersetzungsreaktionen zu rechnen, diese zeigen sich am Auftreten der intensivsten Reflexe der Zerfallsprodukte $BaWO_4$ und $SrWO_4$. Die Zersetzungsreaktionen konnten vermieden bzw. das bereits entstandene $BaWO_4$ oder $SrWO_4$ zum Verschwinden gebracht werden, wenn vor jeder Heizperiode bei 1300 °C erneut 5 - 10 % an A_2CO_3 zugesetzt wurde. Die Reaktionen waren vollständig,

wenn sich auf den Röntgendiagrammen keine weiteren Veränderungen erkennen liessen. In der Mehrzahl der Fälle erwiesen sich die Präparate als röntgenographisch einheitlich (s. unter 1.2.2.).

In der Reihe $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$ folgten der ersten Reaktionsperiode noch folgende Glühzeiten; 2o min bei 1300 °C für $A = Ba_{1\ 1/2}Sr_{1/2}$, BaSr und $Ba_{1/2}Sr_{1\ 1/2}$ sowie 25 h bei 1000 °C für $A = Ba_{1\ 1/2}Ca_{1/2}$, $Sr_{1\ 1/2}Ca_{1/2}$ und SrCa.

Die Präparate aller Systeme wurden bei der Maximaltemperatur dem Ofen entnommen und an der Luft abgeschreckt: HT - Formen. Zur Kontrolle ob die Gittersymmetrie von den Abkühlbedingungen abhängig ist, wurde ein Teil der Reaktionsprodukte weiterhin von 1000 °C auf 500 °C mit einer Geschwindigkeit von 100 °C/ 24h abgekühlt: TT - Formen.

Zwischen HT - und TT - Formen lassen sich keine Farbunterschiede erkennen.

In den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ reicht die Farbskala von weiß (B = Gd, Y, Sc sowie $Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$) bis zu schwachen, pastelligen Farbtönen (B = Nd: bläulich; B = Sm, In sowie $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}WO_6$: gelblich).

Im Gegensatz zu den beiden Ba - Systemen zeigen die Nd - Verbindungen in den entsprechenden Sr - Reihen ein kräftiges Blau bis Blau - Violett. Bei den Sm - Verbindungen lassen sich ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen Ba - und Sr - haltigen Präparaten erkennen: In $Sr_2Li_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$ hat sich gegenüber den Ba - Präparaten der gelbliche Farbton zu einem hellen Gelb verstärkt, während $Sr_2Na_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$ nur eine geringe Farbvertiefung zeigt (s. hierzu auch die elektronenspektroskopischen Untersuchungen unter 3.5.). Die übrigen Präparate der Sr - Reihen fallen als weiße Pulver an, wie sie auch im System $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$ erhalten werden.

Außer dem W - Gehalt wurde auch in den meisten Reaktionsprodukten der Anteil an Alkali bestimmt. Eine Beschreibung der angewandten Analysenmethoden findet sich im experimentellen Teil D unter 2.2. und 2.4.2. Die Analysendaten können Tab. 3 entnommen werden.

Tab. 3 Analysendaten

Zusammensetzung	Alkali [%]		Wolfram [%]	
	gef.	ber.	gef.	ber.
$Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}WO_6$	0,54	0,553	29,7	29,30
$Ba_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$	0,59	0,551	29,5	29.18
$Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$	0,53	0,548	28.7	29,04
$Ba_2Li_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$			28,4	28,88
$Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}WO_6$	0,62	0,576	30,2	30,52
$Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$			30.2	29,87
$Ba_2Li_{1/2}Sc_{1/2}WO_6$	0,63	0,598	31,3	31.66
$Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$	1,83	1,809	28,6	28,93
$Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$	1.89	1,801	28,8	28.81
$Ba_2Na_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$	1,82	1,793	28,8	28.67
$Ba_2Na_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$	1,70	1,783	28.9	28.52
$Ba_2Na_{1/2}Y_{1/2}WO_6$	1,85	1,883	30.4	30,12
$Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$	1,98	1,844	29.9	29,49
$Ba_2Na_{1/2}Sc_{1/2}WO_6$	1,89	1,953	31,5	31.24
$Sr_2Li_{1/2}La_{1/2}WO_6$	0,70	0,657	35,2	34,82
$Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$	0,70	0,654	35,0	34,64
$Sr_2Li_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$	0,62	0,650	34,1	34,45
$Sr_2Li_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$	0,65	0,646	34,3	34,23
$Sr_2Li_{1/2}Y_{1/2}WO_6$	0,73	0,690	36,6	36,55
$Sr_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$			36,0	35.63
$Sr_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$	2,21	2,144	34,5	34.30
$Sr_2Na_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$	2,10	2,134	34,5	34.13
$Sr_2Na_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$	2,11	2,122	33,9	33,94
$Sr_2Na_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$	2,11	2,108	33,9	33,72
$Sr_2Na_{1/2}Y_{1/2}WO_6$	2,17	2,249	36,2	35,98
$Sr_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$	2,39	2,194	35,2	35.09
$Ba_{11/2}Sr_{1/2}Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$			30,5	30,11
$BaSrNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$			31,9	31.39
$Ba_{1/2}Sr_{11/2}Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$			32.7	32.78
$Ba_{11/2}Ca_{1/2}Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$			31,8	31,33
$Sr_{11/2}Ca_{1/2}Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$			36.4	35,89
$SrCaNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$			37,8	37.64

Ein Vergleich der gefundenen und berechneten Werte für den Alkali- und Wolframgehalt ergibt eine gute Übereinstimmung. Es kann daher eine Verunreinigung der Präparate mit überschüssigem A_2CO_3 ausgeschlossen werden. Dies wird durch die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen bestätigt, die Carbonat - Freiheit ergaben.

1.2.2. Röntgenographische Untersuchungen und Dichtemessungen

Die Gitterkonstanten und die Ergebnisse der Dichtemessungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt. In Abb. 2 bzw. 3 sind die Zellvolumina gegen die dritte Potenz des mittleren B - Ionenradius ($\bar{r}_B = {}^{r_B{}^I}/_2 + {}^{r_B{}^{III}}/_2$) aufgetragen.

1.2.2.1. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

In beiden Reihen werden kubisch kristallisierende HT - Präparate erhalten. Die einzige Ausnahme stellt $Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ dar, bei der nur eine pseudokubische Gittersymmetrie vorliegt. Dies zeigt sich am Fehlen der $\alpha_1\alpha_2$ - Aufspaltung bei höheren Winkelmarken, wie sie bei den anderen Verbindungen dieser Reihen angetroffen wird. Alle Röntgenaufnahmen zeigen das Linienmuster eines 1:1 geordneten Perowskits; bei Erfüllung der Auslöschungsbedingung für ein flächenzentriertes Gitter (h k l: alle gerade oder ungerade). Werden die Zellvolumina in Abhängigkeit von $\bar{r}_B^3$ aufgetragen (s. Abb. 2); so ergibt sich eine lineare Beziehung, wie für isostrukturelle Verbindungen zu erwarten ist. Die Geraden besitzen praktisch die gleiche Neigung wie die entsprechenden Te - Perowskite. Die Gitterkonstanten der W - Verbindungen sind immer etwas kleiner als die der Te - Perowskite (vgl. Tab. 2 und 4).

Die TT - Formen unterscheiden sich mit Ausnahme von $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}WO_6$ nicht von den HT - Formen. Bei den beiden abweichenden Präparaten haben beim langsamen Abkühlen vermutlich Zersetzungsreaktionen eingesetzt. Als Hauptprodukt ist zwar jeweils eine Perowskitphase mit den gleichen Zellabmessungen wie in der HT - Form vorhanden. Daneben sind

jedoch die stärksten Reflexe einer 2. Perowskitphase (a = 8,12$_3$ Å) zu erkennen; ihr Anteil ist für B^{III} = Y sehr klein.

Während der Untersuchungen am System $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ berichteten BOZENKO et al. über einen Perowskit der Zusammensetzung $Ba_4NaYW_2O_{12}$ = $Ba_2Na_{1/2}Y_{1/2}WO_6$ mit a = 4,17 Å. Diese Gitterkonstante entspricht etwa a/2 des hier dargestellten HT - Präparats der gleichen Zusammensetzung [16].

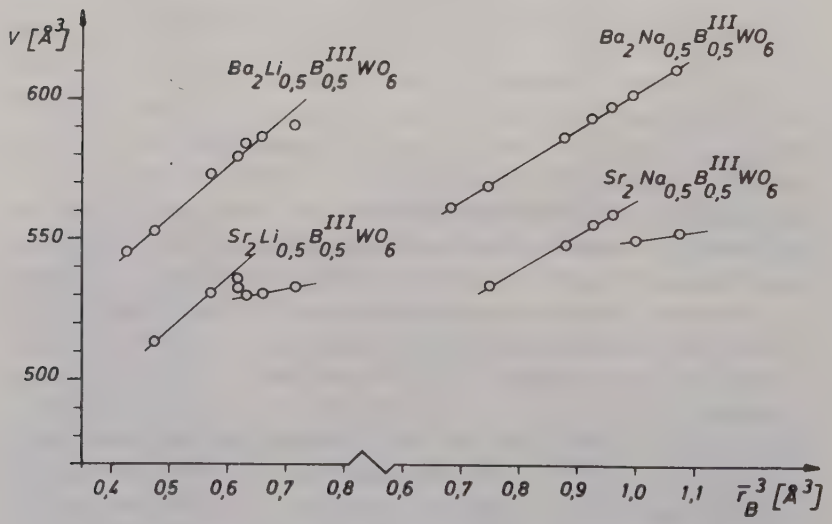


Abb. 2 Abhängigkeit des Zellvolumens V (Å ^{3}) von der dritten Potenz des mittleren B - Ionenradius $\bar{r}^3_B$ (Å ^{3}) (für die monoklinen und rhombischen Verbindungen ist 2 V aufgetragen)

Tab. 4 Gitterkonstanten [Å] und Dichtewerte [g/cm^3]

Zusammensetzung	a	b	c	ß[°]	Dichte [g/cm^3] gef.	ber.
$Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$:						
B^{III} = La	$8,39_0$ a)				$6,9_2$	$7,05_6$
Nd	$8,36_9$				$6,9_1$	$7,14_0$
Sm	$8,35_9$				7.0_3	$7,20_0$
Gd	$8,33_6$ a)				$7,0_6$	$7,29_9$
Y	$8,30_8$ a)				$6,8_1$	$6,97_8$
In	$8,20_8$				7.1_5	7.39_2
Sc	$8,17_1$				$6,7_9$	$7,07_0$
$Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$:						
B^{III} = La	$8,47_8$				$6,7_9$	$6,92_6$
Nd	$8,43_8$				$6,8_6$	$7,05_5$
Sm	$8,41_9$				$7,0_0$	$7,13_7$
Gd	$8,39_9$				$6,9_4$	$7,22_6$
Y	$8,36_8$				$6,6_8$	$6,92_0$
In	$8,28_4$				$7,0_0$	$7,28_4$
Sc	$8,24_8$				$6,7_0$	$6,96_6$
$Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$:						
B^{III} = La	$8,10_7$ a)				$6,4_2$	6.58_2
Nd	$8,09_3$ a)				$6,4_8$	$6,65_0$
Sm	$8,09_2$ a)				$6,4_5$	$6,69_0$
Gd (HT)	$8,10_6$ a)					
Gd (TT)	$8,12_2$ a)				$6,5_1$	$6,65_9$
Y	$8,09_5$				$6,1_4$	$6,29_8$
In	$8,00_8$				$6,4_5$	$6,67_3$
$Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$:						
B^{III} = La	2x$8,20_0$ a)				$6,2_8$	6.45_7
Nd	2x$8,18_9$				$6,2_6$	$6,51_1$
Sm	$5,77_9$	$5,87_7$	$8,21_5$	90,15	$6,2_3$	$6,44_8$
Gd	$5,77_4$	$5,85_8$	$8,19_8$	90,1	$6,3_6$	$6,53_0$
Y	$5,76_1$	$5,81_6$	$8,17_1$	-	5.8_8	$6,19_9$
In	$5,72_6$	$5,74_1$	$8,10_8$	-	$6,4_7$	$6,52_9$

a) s. Text

Fortsetzung Tab. 4 Gitterkonstanten und Dichtewerte

Zusammensetzung	a	b	c	ß[°]	Dichte [g/cm^3] gef.	ber.
$A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$:						
A = $Ba_{11/2}Sr_{1/2}$	$8,37_3$				$6,6_7$	$6,90_9$
BaSr	$8,31_9$				$6,5_9$	$6,75_7$
$Ba_{1/2}Sr_{11/2}$	$8,26_0$				$6,4_3$	$6,61_0$
$Ba_{11/2}Ca_{1/2}$	$8,33_6$				$6,6_2$	$6,72_9$
$Sr_{11/2}Ca_{1/2}$	$5,7_4$	$5,8_5$	$8,1_8$	90,2	$5,9_8$	$6,19_3$
SrCa	$5,71_8$	$5,8_4$	$8,1_6$	90,2	$5,8_3$	$5,95_3$

a) s. Text

1.2.2.2. Das System $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

Die Zählrohraufnahmen der HT - Formen zeigen das Linienmuster kubisch 1:1 geordneter Perowskite mit $\alpha_1\alpha_2$ - Aufspaltung bei höheren Winkelmarken. Die Auslöschungsbedingungen für ein flächenzentriertes Gitter werden erfüllt (h k l : alle gerade oder ungerade). Die Reaktionsprodukte sind röntgenographisch einheitlich. Allein im Gd - Präparat sind 2 Perowskitphasen ($a_1 = 8,10_6$ Å; $a_2 = 8.12_2$ Å) nebeneinander entstanden, wobei der Anteil letzterer sehr viel kleiner ist.

Wird die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Radius der B^{III}- Ionen (s. Tab. 4) betrachtet bzw. das Zellvolumen gegen $\bar{r}_B^3$ aufgetragen (s. Abb. 2) so zeigt sich, daß im System $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ 2 Bereiche unterschieden werden können. Die Verbindungen mit kleinen B^{III}- Kationen (Y. In) entsprechen den Perowskiten aus der vergleichbaren Ba - Reihe (System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$). Die Gerade im $V / \bar{r}_B^3$ - Diagramm besitzt die gleiche Steigung.

Die Gitterkonstante der in HT - $Sr_2Li_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$ auftretenden 2. Phase ($a = 8,12_2$ Å) passt zu den Werten der In - und Y- Verbindung; die 1. Phase fällt dagegen in den zweiten Bereich mit den größeren B^{III}- Ionen (La. Nd, Sm).

Im V / $\bar{r}_B^3$ - Diagramm besitzt diese Gerade eine deutlich schwächere Steigung (s. Abb. 2). Die Gitterkonstanten sind niedriger als bei Extrapolation von $Sr_2Li_{1/2}Y_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$ zu erwarten wäre.

Bei den TT - Formen lässt sich für B^{III}= Sm, Y und In kein Unterschied zu den HT - Formen feststellen. Die Zählrohraufnahme von TT - $Sr_2Li_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$ zeigt, daß sich im Gegensatz zur HT - Form ein einphasiges Produkt gebildet hat. Die in der HT - Form als Hauptprodukt vorhandene Phase mit der kleineren Gitterkonstante ($a = 8,10_6$ Å) ist zugunsten des Nebenprodukts ($a = 8,12_2$ Å) vollständig verschwunden.

Bei den TT - Formen mit den größten eingesetzten B^{III}- Ionen (La, Nd) wird eine Zersetzung beobachtet. Die Reflexe der ursprünglich vorhandenen kubischen HT - Formen sind auf den Röntgenaufnahmen nicht mehr zu erkennen. Es treten 2 neue Perowskitphasen auf, von denen die intensitätsstärkere als monoklin deformierter Perowskit (in $Sr_2Li_{1/2}La_{1/2}WO_6$: $a = 5,77_4$ Å; $b = 5,70_8$ Å; $c = 8,12_0$ Å; $\beta = 90,9°$ und in $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ mit $a = 5,74_3$ Å; $b = 5,6_9$ Å; $c = 8,08_9$ Å; $\beta = 90,7°$) indiziert werden kann.

Bei der zweiten Phase handelt es sich um einen kubischen geordneten Perowskit mit $a = 7,95_6$ Å. Da ein Präparat der Zusammensetzung $Sr_2Li_{0,8}W_{1,2}O_6$ [+)] mit $a = 7,94_7$ Å als homogenes Produkt dargestellt werden konnte, lässt sich vermuten, daß die 2. Phase in den Zersetzungsprodukten die gleiche Stöchiometrie besitzt. Der Anteil dieser 2. Phase ist im Reaktionsprodukt mit Nd deutlich geringer als im La - Präparat.

Über die Zusammensetzung des Hauptprodukts kann keine Aussage gemacht werden.

+) zur Darstellung s. Teil C unter 1.4.

1.2.2.3. Das System $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

Im Vergleich zur entsprechenden Li - Reihe hat die Gittersymmetrie abgenommen. Die Y- und In-Verbindungen besitzen eine rhombische, der Sm- und Gd-Perowskit eine monokline Perowskitstruktur. Innerhalb dieser Gruppe wird mit zunehmender Größe des B^{III}- Ions eine Verstärkung der Gitterdeformation gefunden.

In: $a/b = 0{,}997$; $a\sqrt{2}/c = 0{,}999$; $b\sqrt{2}/c = 1{,}001$;

Sm: $a/b = 0{,}983$; $a\sqrt{2}/c = 0{,}995$; $b\sqrt{2}/c = 1{,}012$

Werden die Auslöschungsbedingungen unter Vernachlässigung der monoklinen bzw. rhombischen Deformation betrachtet. so ergibt sich, daß auf den Zählrohraufnahmen stets schwache Reflexe zu erkennen sind, die einen Verlust der Flächenzentrierung anzeigen. In Tab. 5 ist am Bsp. von $Sr_2Na_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$ eine monokline Indizierung aufgeführt.

Die HT - Formen mit den großen B^{III}- Ionen (La, Nd) verhalten sich ähnlich wie die entsprechenden Verbindungen in der Reihe $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$. Die Zählrohraufnahmen zeigen ebenfalls das Linienmuster eines kubischen 1:1 geordneten Perowskits.

Das Röntgendiagramm von $Sr_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ enthält daneben jedoch zwei zusätzliche Gruppen an schwachen Reflexen. Die eine lässt sich bei verdoppelter Gitterkonstante mit h k l alle ungerade indizieren. Die zweite, mit weitaus schwächeren Intensitäten erlaubt eine Zuordnung nur bei Aufgabe der Flächenzentrierung: das heißt, es treten Reflexe mit gemischten Indices auf. In Tab. 6 ist die Indizierung von $Sr_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ angegeben. Reflexe, die sich nur bei Verdoppelung der Gitterkonstante indizieren ließen, sind in Tab. 6 unterstrichen.

Bei der Nd - Verbindung konnten die zusätzlichen Überstrukturreflexe nur an einem Präparat mit sehr schwachen Intensitäten beobachtet werden, sie fehlten jedoch bei weiteren Ansätzen.

Die langsame Abkühlung der HT - Präparate (TT - Form) erbrachte keine Änderung bezüglich Gitterkonstanten und Gittersymmetrie.

In ähnlicher Weise wie in der Reihe $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ lassen sich für das System $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ zwei Gebiete im $V / \bar{r}_B^3$ - Diagramm (s. Abb. 2) unterscheiden.

Tab. 5

Röntgeninterferenzen von $Sr_2Na_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

monoklin: a = 5,77$_9$ Å; b = 5,87$_7$ Å; c = 8,21$_5$ Å; β = 90,15°

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl
m	18,54	259	260	011
			265	$\bar{1}01$
m	18,72	264	267	101
s+	21,47	347	350	110
m	21,62	352	352	002
			437	$\bar{1}11$
s+	24,14	437	439	111
st-	30,43	689	687 α_1	020
m+	30,50	691	690 α_2	020
			700 α_1	$\bar{1}12$
			702 α_1	112
sst	30,71	700	703 α_2	$\bar{1}12$
			706 α_2	112
st-	30,92	711	711 α_1	200
m+	30,97	713	714 α_2	200
s+	32,32	775	775 α_1	021
s-	32,41	779	779 α_2	021
			952 α_1	$\bar{1}21$
s+	35,97	953	953 α_1	121
			957 α_2	$\bar{1}21$
s-	36,04	957	958 α_2	121
			964 α_1	013
s+	36,19	965	967 α_1	$\bar{1}03$
			968 α_2	013
			969 α_1	$\bar{2}11$
m-s	36,30	970	972 α_2	$\bar{1}03$
			972 α_1	103
			972 α_1	211
			974 α_2	$\bar{2}11$
s+	36,41	976	976 α_2	103
			976 α_2	211
			1139 α_1	$\bar{1}13$
			1143 α_1	113
s	39,52	1143	1144 α_2	$\bar{1}13$
			1148 α_2	113
			1215 α_1	$\bar{1}22$
ss	40,83	1217	1218 α_1	122
			1221 α_2	$\bar{1}22$
sss	40,92	1222	1224 α_2	122
			1231 α_1	$\bar{2}12$
			1237 α_1	212
ss	41,24	1240	1238 α_2	$\bar{2}12$
			1243 α_2	212
m-st	43,90	1397	1398 α_1	220
			1405 α_2	220
m-st	44,04	1406	1407 α_1	004
m-	44,17	1414	1414 α_2	004
s-	45,23	1479	1478 α_1	023
			1484 α_1	$\bar{2}21$
s+	45,34	1485	1486 α_2	023
			1487 α_1	221
			1492 α_2	$\bar{2}21$
s-	45,45	1492	1494 α_2	221
sss	47,69	1634	1634 α_1	031
			1654 α_1	$\bar{1}23$
s-ss	48,04	1657	1658 α_1	123
			1662 α_2	$\bar{1}23$
			1667 α_2	123
s-	48,22	1669	1669 α_1	$\bar{2}13$
			1678 α_2	$\bar{2}13$
s-	48,36	1678	1678 α_1	213

Fortsetzung Tab. 5

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl	Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl
			1685 α_1	$\bar{3}01$				2185 α_1	$\bar{2}23$
s-	48,48	1686	1686 α_2	213				2193 α_1	223
			1689 α_1	301	ss	55,82	2191	2196 α_2	$\bar{2}23$
			1693 α_2	$\bar{3}01$				2204 α_2	223
ss	48,62	1695	1697 α_2	301	s-ss	57,82	2337	2337 α_1	033
s+	49,07	1724	1724 α_1	130				2343 α_1	$\bar{2}31$
s-	49,17	1732	1732 α_2	130	s-ss	57,92	2344	2346 α_1	231
			1747 α_1	$\bar{2}22$				2349 α_2	033
m-s	49,47	1751	1752 α_1	222				2355 α_2	$\bar{2}31$
			1753 α_1	$\bar{1}14$	sss	58,07	2356	2358 α_2	231
m-s	49,52	1754	1755 α_2	$\bar{2}22$				2370 α_1	015
			1759 α_1	114				2372 α_1	$\bar{1}05$
m-s	49,62	1761	1761 α_2	222	s-	58,28	2371	2372 α_1	$\bar{3}21$
			1762 α_2	$\bar{1}14$				2376 α_1	321
			1767 α_2	114				2379 α_1	105
s+	49,76	1770	1771 α_1	310				2381 α_2	015
s-	49,89	1779	1779 α_2	310				2384 α_1	$\bar{3}03$
			1811 α_1	$\bar{1}31$	s-ss	58,44	2383	2384 α_2	$\bar{1}05$
m-s	50,38	1812	1812 α_1	131				2384 α_2	$\bar{3}21$
			1820 α_2	$\bar{1}31$				2388 α_2	321
s	50,52	1821	1821 α_2	131	ss	58.52	2389	2391 α_2	105
			1857 α_1	$\bar{3}11$				2396 α_1	$\bar{3}03$
ss	51,06	1857	1861 α_1	311	ss	58,62	2396	2396 α_2	$\bar{3}03$
ss	51,17	1865	1866 α_2	$\bar{3}11$	ss	58,73	2405	2408 α_2	303
			1870 α_2	311	s-ss	60,17	2513	2513 α_1	$\bar{1}33$
			2074 α_1	$\bar{1}32$	s-	60,22	2517	2517 α_1	133
m+	54,22	2077	2077 α_1	132	s-ss	60,28	2521	2525 α_2	$\bar{1}33$
			2084 α_2	$\bar{1}32$	s-ss	60,39	2529	2529 α_2	133
m-	54,36	2086	2087 α_2	132	m-s	63,23	2748	2748 α_1	040
m+	54,47	2094	2094 α_1	024	s+	63,43	2763	2762 α_2	040
m-	54,62	2105	2104 α_2	024	m	63,92	2802	2799 α_1	$\bar{2}24$
m-	54,74	2114	2112 α_1	$\bar{2}04$	m	64,02	2810	2809 α_1	224
m+	54,82	2119	2119 α_1	$\bar{3}12$	m-s	64,08	2814	2813 α_2	$\bar{2}24$
			2129 α_2	$\bar{3}12$	m-s	64,17	2821	2824 α_2	224
m-	55,03	2134	2133 α_2	204	m-s	64,43	2842	2842 α_1	400
			2137 α_2	312	s+	64,61	2856	2857 α_2	400

Die Volumina der Verbindungen mit kleinen B^{III}- Ionen (Sm, Gd, Y und In) liegen auf einer Geraden; mit der gleichen Steigung wie bei $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ (s. Abb. 2), während die Werte für den La- und Nd-Perowskit zu klein sind. Hinsichtlich der Grenze zwischen beiden Bereichen unterscheidet sich die Na - Reihe von der Li - Reihe: sie liegt für das Na - System bei Nd^{3+} und für die Li - Reihe bei Gd^{3+}.

Tab. 6
Röntgeninterferenzen von $Sr_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ +)
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
kubisch: $a = 2 \times 8{,}20_0$ Å

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl	Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl
m-st	18,82	267	265	222				1125 α_1	551
m-	21,67	353	354	400	s+	39,20	1125	1125 α_1	711
sss	22,35	376	376	410				1131 α_2	551
sss	22,97	396	398	330	s-	39,29	1130	1131 α_2	711
			398	411	sss	39,96	1168	1171	720
sss	23,50	415	420	331	ss	41,17	1236	1237	642
sss	24,25	441	442	420				1257 α_1	544
sss	24,89	464	464	421	sss	41,52	1256	1257 α_1	722
sss	26,61	530	530	422				1301 α_1	553
sss	27,12	550	552	500	m-s	42,29	1301	1301 α_1	731
			574	431				1308 α_2	553
sss	27,73	574	574	510	s	42,40	1308	1308 α_2	553
			597	333	m-st	44,19	1415	1412 α_1	800
s+	28,25	596	597	511	m	44,27	1420	1419 α_2	
			641	432				1654 α_1	555
sss	29,25	638	641	520	s-	47,98	1653	1654 α_1	751
sst	30,83	706	707	440				1663 α_2	555
ss	32,28	773	773	531	ss	48,08	1660	1663 α_2	751
m+	36,32	971	971 α_1	622	m-	48,33	1676	1676 α_1	662
m-	36,39	975	975 α_2		m-s	48,46	1684	1685 α_2	

+) Messbereich: $2\vartheta = 5° - 90°$

Fortsetzung Tab. 6

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl
s+	49,68	1765	1765	α_1 840
s-	49,83	1775	1773	α_2
sss	50,68	1832	1834	753
			1834	911
ss	53,22	2006	2007	α_1 931
sss	53,39	2018	2017	α_2
sss	53,79	2046	2051	α_1 852
ssss	53,92	2055	2062	α_2
m-st	54,82	2119	2118	α_1 844
m	54,96	2129	2128	α_2
			2184	α_1 755
sss	55,71	2183	2184	α_1 771
			2184	α_1 933
			2195	α_2 755
ssss	55,88	2195	2195	α_2 771
			2195	α_2 933
sss	57,22	2293	2294	α_1 10.2.0
ssss	57,40	2306	2306	α_2
			2360	α_1 773
s-	58,12	2359	2360	α_1 951
			2372	α_2 773
ss	58,31	2373	2372	α_2 951
			2382	α_1 666
m-	58,43	2382	2382	α_1 10.2.2
			2394	α_2 666
m-s	58,58	2393	2394	α_2 10.2.2
m-	64,20	2824	2824	α_1 880
m-s	64,37	2837	2838	α_2
sss	65,04	2890	2890	α_1 955
			2890	α_1 971
			2890	α_1 11.3.1
			3066	α_1 973
sss	67,23	3065	3066	α_1 11.3.3
m-s	67,52	3088	3088	α_1 10.6.2
s	67,72	3104	3104	α_2
			3176	α_1 884
s-	68.61	3176	3176	α_1 12.0.0
			3192	α_2 884
ss	68,82	3193	3192	α_2 12.0.0
m-s	72,90	3530	3529	α_1 12.4.0
s+	73,11	3547	3547	α_2
			3772	α_1 993
			3772	α_1 11.5.1
sss	75,76	3770	3772	α_1 11.7.1
			3772	α_1 13.1.1
s-ss	76,02	3792	3794	α_1 10.6.6
ss	76,23	3810	3813	α_2
s-	81,19	4234	4235	α_1 888
s-ss	81,43	4255	4256	α_2
			4500	α_1 10.10.2
s	84,28	4502	4500	α_1 14.2.2
			4522	α_2 10.10.2
s-	84,53	4523	4522	α_2 14.2.2
sss	85,26	4587	4588	α_1 12.8.0
m-s	89,32	4941	4941	α_1 12.8.4
s	89,60	4965	4966	α_2

Reflexe, die sich nur bei Verdoppelung der Gitterkonstante indizieren ließen, sind unterstrichen.

1.2.2.4. Das System $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$

In dieser Reihe zeigen die Zählrohraufnahmen aller Ba - haltigen Verbindungen (A = $Ba_{11/2}Sr_{1/2}$; BaSr; $Ba_{1/2}Sr_{11/2}$ und $Ba_{11/2}Ca_{1/2}$) das Linienmuster 1:1 geordneter, kubischer Perowskite. Bei den beiden Perowskiten mit A = $Sr_{11/2}Ca_{1/2}$ und SrCa wird eine monokline Gittersymmetrie aufgefunden.

Die in Abb. 3 gegen die dritte Potenz des mittleren A - Ionenradius $\bar{r}_A = {}^{r}A_{2-x}/2 + {}^{r}A'_x/2$ aufgetragenen Volumina (unter Einschluß von A = Ba_2 und Sr_2; bei A = Sr_2 zusätzliche Überstruktur nicht berücksichtigt) zeigen eine lineare Beziehung, die jedoch nicht als ideal bezeichnet werden kann.

Die langsam abgekühlten Präparate (TT - Formen) entsprechen den HT - Formen.

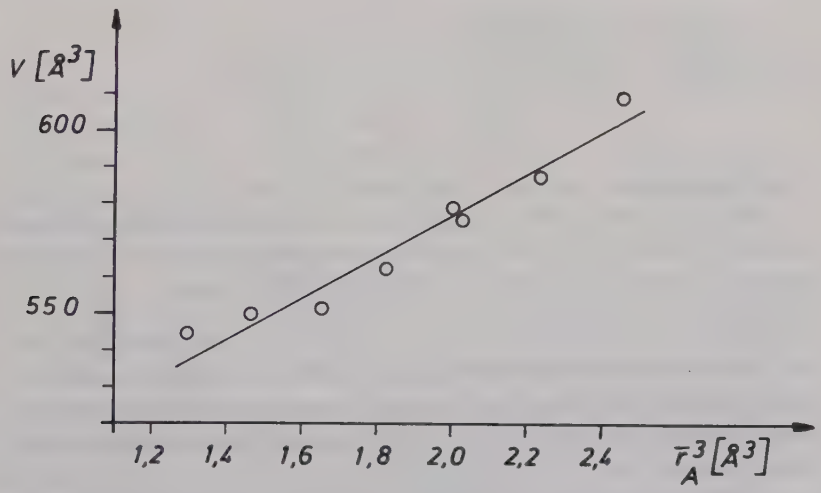


Abb. 3 Abhängigkeit des Zellvolumens V ($Å^3$) von der dritten Potenz des mittleren A - Ionenradius $\bar{r}_A^3$ ($Å^3$) für die Verbindungen $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$ (für die $Sr_{1\ 1/2}Ca_{1/2}$- und SrCa - Verbindung ist 2 V aufgetragen)

1.2.2.5. Dichtemessungen in den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$

Die Pyknometerdichten sind in Tab. 4 den berechneten Dichten gegenübergestellt. Der Vergleich ergibt für alle W^{VI} - Reihen eine gute Übereinstimmung, sodaß die Verbindungen - wie zu erwarten ist - ein vollständig besetztes Gitter besitzen.

1.2.2.6. Intensitätsberechnungen

Für die Intensitätsberechnungen wurde die an zahlreichen geordneten, kubischen Perowskiten A_2BMO_6 bestimmte Raumgruppe F m3m/O_h^5 (4 Formeleinheiten pro Elementarzelle) mit folgender Besetzung der Punktlagen

4 M in 4a: 0,0,0
4 B in 4b: 1/2,1/2,1/2
8 A in 8c: 1/4,1/4 1/4; 3/4,3/4,3/4
24 O in 24e: x,0,0; 0,x,0; 0,0,x
$\bar{x}$,0,0; 0,$\bar{x}$,0; 0,0,$\bar{x}$

zugrunde gelegt.

Die Intensitäten wurden aus Pulverdaten gesammelt (in exp. Angaben unter 5.). Von den hier dargestellten Verbindungen mit M^{VI} = W fiel die Wahl auf die 3 Verbindungen

$Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$, $Sr_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$

da nach der Abhängigkeit der Zellvolumina von $\bar{r}_B^3$ für die beiden ersteren eine gleichartige Ionenverteilung zu erwarten war, während für $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ Abweichungen vermutet werden konnten.

Für die Rechnungen - im exp. Teil unter 5. - wurden 3 Modelle ausgewählt.

Modell 1: (Kationenverteilung des geordneten Perowskits)

4 W^{VI} in 4a

2 B^{I} und 2 B^{III} in 4b (statistische Verteilung)

8 Ba^{II} bzw. 8 Sr^{II} in 8c

24 O in 24e

Modell 2a: (Inversion von A^{II} und B^{III})

4 W^{VI} in 4a

2 B^{I} und 2 Sr^{II} in 4b (statistische Verteilung)

6 Sr^{II} und 2 B^{III} in 8c (statistische Verteilung)

24 O in 24e

Für die Modelle 1 und 2a wurde der Sauerstoffparameter für O in 24e zu x = 0,25 gesetzt und der Temperaturfaktor $B_O = 1$ gewählt. Für die übrigen Ionen betrug B = 0.

Modell 2b:

In Modell 2b wurde die gleiche Besetzung der Punktlagen wie in 2a angenommen; im Unterschied dazu ist der Temperaturfaktor für 6 Sr^{II} und 2 B^{III} in 8c (statistische Verteilung) auf den abnorm hohen Wert von 5,0 gesetzt.

In Tab. 7 sind die an $Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$ für Modell 1 berechneten Intensitäten und die gefundenen Werte gemeinsam mit den R - Faktoren

$$R = \frac{\Sigma \left| I_o - I_c \right| \cdot 100}{\Sigma I_o} \%$$

zusammengestellt.

In Tab. 8 gilt dies für die verschiedenen Modelle der Nd - Verbindung.

Wie die kleinen Zuverlässigkeitsfaktoren von $Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$ mit 5,3 und 4.4 % zeigen, nehmen die Kationen die in Modell 1 vorgegebenen Positionen von 1:1 geordneten Perowskiten ein. Eine Verfeinerung der Sauerstofflagen erübrigte sich auf Grund der niedrigen R - Werte. Die Kationenordnung ist in beiden Fällen vollständig. Als Maß hierfür dienen die allein für

die Überstrukturreflexe (h k l: alle ungerade) bestimmten R - Faktoren ($Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$: $R_{ÜS}$ = 14,1 % und $Sr_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$: $R_{ÜS}$ = 8,8 %).

Tab. 7 Ergebnisse der Intensitätsberechnungen für $Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$

hkl	$Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$		$Sr_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$	
	I_o	I_c	I_o	I_c
111	127	112	241	216
200	5	2	70	78
220	1000	1000	1000	1000
311	58	67	125	126
222	28	20	1	2
400	328	290	291	312
331	22	31	48	56
420	4	0	36	32
422	436	406	417	396
511/333	26	24	51	43
440	186	179	182	187
531	24	24	49	43
442/600	0	0	13	15
620	186	179	173	175
533	6	9	16	16
622	1	3	1	0
444	61	60	54	63
551/711	13	14	25	26
640	0	0	8	7
642	216	222		
	R = 5,3 %		R = 4,4 %	
	$R_{ÜS}$ = 14,1 %		$R_{ÜS}$ = 8,8 %	

Tab. 8 Ergebnisse der Intensitätsberechnungen für $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$

hkl	I_o	I_c		
		Modell 1	Modell 2 a	Modell 2 b
111	247	156	248	289
200	56	94	24	46
220	1000	1000	1000	1000
311	151	91	146	170
222	0	0	11	2
400	248	310	310	290
331	70	41	66	76
420	31	40	9	52
422	330	400	400	310
511/333	82	31	51	59
440	112	187	187	145
531	73	31	50	58
442/600	17	19	4	40
620	85	176	176	112
533	20	11	18	21
622	5	1	1	8
444	30	63	63	41
551/711	32	18	29	34
640	10	9	2	25
R =		26,2 %	18,9 %	12,1 %
$R_{Üs}$ =		43,9 %	10,2 %	16,0 %

Anders sieht es bei dem im Volumen abweichenden Perowskit $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ aus. Der R - Faktor von 26,2 % für Modell 1 liegt viel zu hoch, um dieses in Betracht zu ziehen. Der Platztausch Sr⟷Nd (Modell 2a) führte zwar zu einer deutlichen Erniedrigung; ein R - Faktor von 18,9 % ist jedoch noch nicht akzeptabel. Werden aber allein die Intensitäten der Überstrukturreflexe - mit h k l alle ungerade - betrachtet

und die so erhaltenen R - Werte von Modell 1 mit denen von 2a verglichen, so ergibt sich eine Erniedrigung von 43,9 % auf 10,2 %.

Besonders charakteristisch - und auf den Röntgenaufnahmen leicht erkennbar - für die Unterschiede zwischen Modell 1 und 2a sind die Intensitätsverhältnisse zwischen den Reflexen 111 und 200. Sie betragen etwa 2:1 für Modell 1 und 10:1 für Modell 2a. Ein Platztausch zwischen Sr^{II} und B^{III} ist daher bereits an der Intensitätsabfolge für die beiden ersten Röntgenreflexe ablesbar. Werden daraufhin die Aufnahmen der anderen Sr - Verbindungen mit abweichenden Zellvolumina betrachtet, so ergeben sich für $Sr_2Li_{1/2}La_{1/2}WO_6$, $Sr_2Li_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$, HT - $Sr_2Li_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$, $Sr_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ für die Intensitätsverhältnisse der Reflexe 111 und 200 ähnlich hohe Werte wie bei $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$.

Einen weiteren Nachweis für den Platztausch lieferten die FIR - Spektren (s. unter 2.4.). Auch die 4f⟶4f - Übergänge in den Termsystemen des Nd bzw. Sm deuten daraufhin.

Mit dem Modell 2b wurde durch Einführung eines abnorm hohen Temperaturfaktors von 5,0 für Sr und Nd in 8c eine weitere Erniedrigung des R - Faktors (alle Reflexe berücksichtigt) auf 12,1 % erreicht. Diese erneute Verbesserung von R bei Erhöhung des Temperaturfaktors zeigt, daß Sr - und Nd - Atome aus den Lagen 8c ausgelenkt sind.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (s. unter 2.4.) ergeben außerdem, daß die WO_6 - Oktaeder in allen hier dargestellten Perowskiten nicht die Punktsymmetrie O_h besitzen. Das bedeutet, daß sich der Sauerstoff nicht in den Lagen 24e befinden kann. Für die Besetzung kämen z. Bsp. höherzählige Lagen in der Raumgruppe F m3m/O_h^5 in Frage.

1.3. Perowskite mit M^{VI} = U

Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$

1.3.1. Darstellung und Analyse

Zur Darstellung gelangten in beiden Reihen Verbindungen mit B^{III}= La, Nd, Sm, Gd, Y sowie In. Dagegen wurde von einer Weiterbehandlung von Präparaten mit B^{III}= Sc abgesehen, da die Reaktionsprodukte mehrere Phasen nebeneinander enthielten.

Es wurden $BaCO_3$, B_2O_3 und U_3O_8 im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis und Li_2CO_3 bzw. Na_2CO_3 mit einem Überschuß von 5 - 10 % eingesetzt, fein verrieben und ausgehend von 500 °C an Luft schrittweise hochgeheizt (10 h bei 500 °C; 24 h bei 700 °C; 2o h bei 1000 °C und 5 h bei 1300 °C). Zur vollständigen Umsetzung war es nötig, die Li - Verbindungen noch ca. 50 min und die Na - Präparate ca. 20 min bei 1400 °C zu glühen. Diese Zeiten setzten sich aus mehreren kurzen Glühperioden von 5 - 10 min Dauer zusammen. Der Reaktionsumsatz wurde nach jedem Glühvorgang röntgenographisch untersucht.

Um den bei den hohen Temperaturen unvermeidlichen Glühverlust an Alkalioxid auszugleichen, musste vor jeder Heizperiode bei 1300 °C und 1400 °C 5 - 10 % Alkalicarbonat zugesetzt werden. Der Verlust an Alkalioxid ist nach zu langem Glühen bei hohen Temperaturen röntgenographisch an dem Auftreten von Reflexen erkennbar, die sich dem Zersetzungsprodukt $BaUO_4$ zuordnen lassen. Dieser Vorgang ist jedoch reversibel, denn bei Zugabe von Alkalicarbonat und erneutem kurzfristigen Glühen verschwinden die $BaUO_4$ - Reflexe.

Die Präparate wurden bei 1400 °C dem Ofen entnommen und an Luft abgeschreckt. Sie werden im folgenden als HT - Formen bezeichnet. Des weiteren wurden die Präparate von 1000 °C auf 500 °C in Schritten von 100 °C pro 24 h an Luft abgekühlt (TT - Formen). Dieser langsame Abkühlprozeß wurde angewandt zur Untersuchung von Polymorphieerscheinungen und um eine Oxydation des in den HT - Formen vorhandenen U^V zum U^{VI} herbeizuführen. Ein geringer Anteil an U^V verlieh der Mehrzahl der HT - Präparate einen bräunlichen Farbton. Die rot bis rotbraune Farbe der HT - Präparate änderte sich beim langsamen Abkühlen

(TT - Formen) nur geringfügig (s. auch elektronenspektroskopische Untersuchungen unter 3.4.).

Die Mehrzahl der hier dargestellten Verbindungen ist röntgenographisch einheitlich. Allein auf den Röntgenaufnahmen von $Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}Gd_{1/2}UO_6$ sind Spuren an Ba_3UO_6 und bei $Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}UO_6$ geringe Anteile an $BaUO_4$ zu erkennen.

Die Analysendaten sind in Tab. 9 zusammengestellt (zur Bestimmung des Alkaligehalts s. experimentelle Angaben unter D 2.4.3.).

Tab. 9 Analysendaten

Zusammensetzung	Alkali [%]		Uran [%]	
	gef.	ber.	gef.	ber.
$Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}UO_6$	0,50	0,509	35,2	34,92
$Ba_2Li_{1/2}Nd_{1/2}UO_6$	0,48	0,507	34,8	34,78
$Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$	0,54	0,505	34,8	34,63
$Ba_2Li_{1/2}Gd_{1/2}UO_6$	0,49	0,502	34,5	34.46
$Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}UO_6$	0,51	0,528	36,4	36,25
$Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}UO_6$	0,51	0,518	35,5	35,55
$Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}UO_6$	1,79	1,667	34,9	34.51
$Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}UO_6$	1,67	1,660	34,6	34,38
$Ba_2Na_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$	1,72	1,653	34,6	34,23
$Ba_2Na_{1/2}Gd_{1/2}UO_6$	1,68	1,645	34,1	34.06
$Ba_2Na_{1/2}Y_{1/2}UO_6$			35.8	35,81
$Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}UO_6$			34,8	35,13

Ein Vergleich der gefundenen und berechneten Werten für den Alkali- und Urangehalt ergibt eine gute Übereinstimmung Eine Verunreinigung der Präparate mit überschüssigem A_2CO_3 kann daher ausgeschlossen werden. Zum gleichen Ergebnis führen die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen , die Carbonat-Freiheit ergaben, da sich kleine Anteile an Carbonat durch die charakterisitschen CO_3^{2-} - Banden zu erkennen geben.

1.3.2. Röntgenographische Untersuchungen und Dichtemessungen

Die Gitterkonstanten und die Dichtewerte können Tab. 10 entnommen werden. In den Abb. 4 und 5 sind die Gitterkonstanten gegen r_B^{III} aufgetragen.

1.3.2.1. Das System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$

Die Zählrohraufnahmen der HT - Präparate (außer B^{III} = La) zeigen eine monokline Gittersymmetrie, die der von $Ba_2Lu_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ ($a < c/\sqrt{2} < b$ mit den Achsenverhältnissen $a/b = 0{,}994$: $\sqrt{2}\, a/c = 0{,}997$ und $\beta = 90{,}5°$) entspricht [19]. In Tab. 11 ist am Bsp. der Sm - Verbindung die Indizierung aufgeführt. Die Größe der B^{III}- Ionen ist ohne nennenswerten Einfluß auf die Achsenverhältnisse (z. Bsp.: B^{III} = Nd mit $a/b = 0{,}9953$; $\sqrt{2}\, a/c = 0{,}9972$; $\beta = 90{,}4°$ und In mit $a/b = 0{,}9975$; $\sqrt{2}\, a/c = 0{,}9987$; $\beta = 90{,}2°$). Allein bei HT - $Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}UO_6$ mit dem kleinsten B^{III}- Ion hat die monokline Verzerrung ($\beta = 90{,}2°$) gegenüber den anderen HT - Präparaten ($\beta = 90{,}4°$) abgenommen.

Bei der La - Verbindung zeigt die Röntgenaufnahme der HT - Modifikation das Linienmuster eines 1:1 geordneten kubischen Perowskits. Die Gittersymmetrie ist jedoch nur pseudokubisch, weil $\alpha_1\alpha_2$ - Aufspaltung bei höheren Winkelmarken fehlt.

Werden die Gitterkonstanten (a, b, c) der monoklinen Perowskite als Funktion von r_B^{III} aufgetragen (vgl. Abb. 4), so ergibt sich eine lineare Beziehung.

Die TT - Formen der Li - Perowskite mit den kleinen B^{III}- Ionen (Y, In) unterscheiden sich in Gitterabmessungen und -symmetrie nicht von den entsprechenden HT - Präparaten. Bei der Nd - und Sm - Verbindung wird dagegen Polymorphie beobachtet. Die Umwandlung HT ⟶ TT führt zu einer Änderung der Gitterkonstanten (s. Tab. 10): bei etwa gleichbleibendem Zellvolumen nehmen a und b ab, während c stark ansteigt. Die monokline Gittersymmetrie wird beibehalten; sie zeigt jedoch nicht mehr die Achsenabfolge der HT - Formen ($a < c/\sqrt{2} < b$), sondern es gilt nun $a < b < c/\sqrt{2}$. Es treten

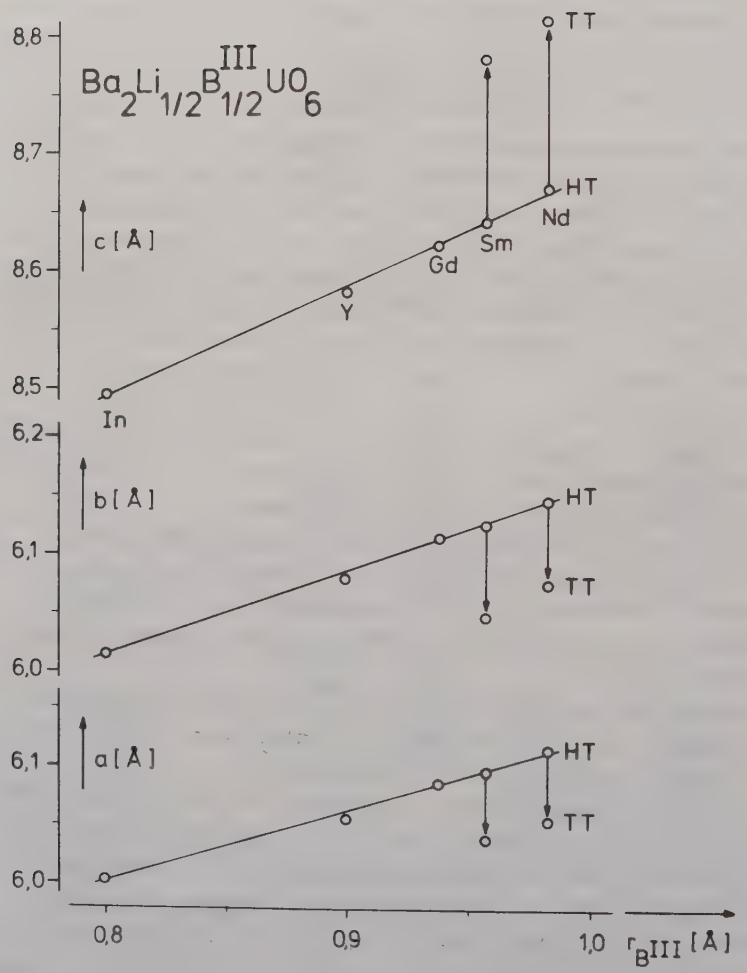


Abb. 4 Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom B^{III} - Radius

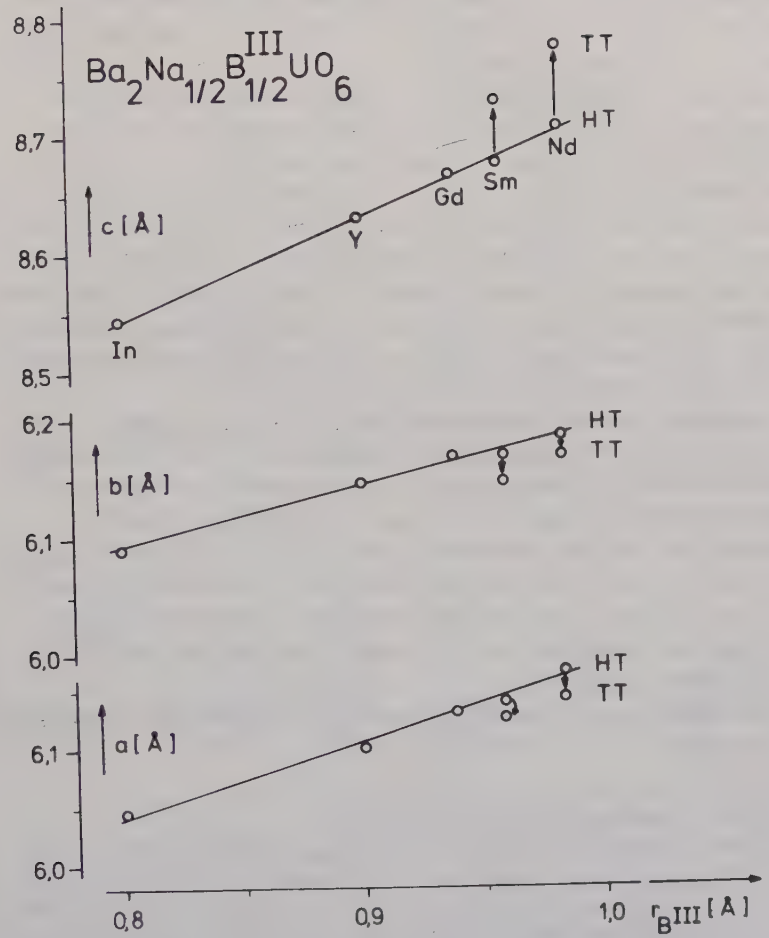


Abb. 5 Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom B^{III} - Radius

zusätzliche Reflexe auf, die bei Vernachlässigung der monoklinen Gittersymmetrie einen Verlust der Flächenzentrierung anzeigen. Um die Unterschiede zwischen HT - und TT - Form deutlich zu machen, ist in Tab. 12 die Indizierung von TT - $Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$ enthalten (s. dazu auch die Indizierung von HT - $Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$ in Tab. 11).

Die Gd - Verbindung nimmt in dieser Reihe eine Zwischenstellung ein. Im langsam abgekühlten Präparat sind - wie ein Vergleich mit der entsprechenden polymorphen Nd - bzw. Sm - Verbindung zeigt - neben einer TT - Form noch beträchtliche Anteile der HT - Modifikation zu erkennen. Diese konnten auch durch eine weitere Abkühlperiode von 1000 °C auf 500 °C nicht zum Verschwinden gebracht werden. Infolge der teilweisen Überlagerung der Reflexe von HT - und TT - Modifikation kann anstatt einer monoklinen nur eine pseudotetragonale Indizierung vorgenommen werden.(s. Tab. 10).

Gegenüber dem pseudokubischen HT - $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}UO_6$ zeigt die TT - Form ein linienreiches Röntgendiagramm , das mit den monoklinen TT - Formen der entsprechenden Verbindungen mit Nd bzw. Sm keine Gemeinsamkeiten hat. Eine vollständige Indizierung ist nur bei Verdoppelung der Gitterkonstanten möglich. Die Mehrzahl der Reflexe lässt sich bereits mit den einfachen in Tab. 10 angeführten Werten indizieren. Die monokline Verzerrung hat gegenüber den TT - Modifikationen mit Sm^{III} und Nd^{III} stark zugenommen.

Die Umwandlung HT ⟶ TT ist bei allen polymorphen Perowskiten reversibel.

1.3.2.2. Das System $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$

Die HT - Formen besitzen (außer B^{III} = La) die Gittersymmetrie eines rhombisch deformierten 1:1 geordneten Perowskits mit der Achsenabfolge $c/\sqrt{2} < a < b$. Eine Indizierung am Bsp. von HT - $Ba_2Na_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$ ist in Tab. 13 angegeben.

Das La - Präparat kristallisiert wie HT - $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}UO_6$ in einem Perowskitgitter von pseudokubischer Symmetrie.

Die Gitterkonstanten a, b, c der rhombischen Perowskite zeigen in Abhängigkeit von $r_B{}^{III}$ ein lineares Verhalten (s. Abb. 5).

Tab. 10 Gitterkonstanten [Å] und Dichtewerte [g/cm^3]

Zusammensetzung	a	b	c	ß[°]	Dichte [g/cm^3] gef.	ber.
$Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$						
B^{III} = HT - La	$8,69_0$				$6,7_2$	$6,89_8$
TT - La	$6,13_5$	$6,15_6$	8.71_5	92,70		
HT - Nd	$6,11_3$	$6,14_2$	$8,66_8$	90,40	$6,8_1$	6.98_3
TT - Nd	$6,05_2$	$6,07_5$	$8,81_0$	90,35		
HT - Sm	$6,09_5$	$6,12_6$	$8,64_0$	90,40	$6,7_7$	$7,07_6$
TT - Sm	$6,03_8$	$6,04_8$	$8,77_8$	90,20		
HT - Gd	$6,08_5$	$6,11_5$	$8,62_1$	90,40	$6,8_6$	$7,15_1$
TT - Gd	$6,03_1$		$8,73_2$	-		
Y	$6,05_5$	$6,08_1$	$8,58_2$	90,35	$6,8_4$	$6,90_1$
In	$6,00_1$	$6,01_6$	$8,49_7$	90,20	$7,0_6$	$7,24_9$
$Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$						
B^{III} = HT - La	$8,77_6$				$6,5_4$	$6,77_7$
TT - La	$6,18_7$		$8,83_9$			
HT - Nd	$6,16_3$	$6,18_3$	$8,70_6$		$6,7_0$	$6,93_0$
TT - Nd	$6,14_1$	$6,16_7$	$8,77_5$	90,45		
HT - Sm	$6,13_7$	$6,16_6$	$8,67_3$		$6,9_4$	$7,03_6$
TT - Sm	$6,12_5$	$6,14_4$	$8,72_8$	90,45		
Gd	$6,12_5$	$6,16_5$	8.66_1		$6,7_8$	$7,09_6$
Y	$6,09_3$	$6,14_2$	$8,61_6$		$6,5_5$	$6,84_5$
In	$6,04_1$	$6,08_4$	$8,54_0$		$7,0_0$	$7,16_9$

Bei den TT - Präparaten lässt sich in Verbindungen mit den kleinen B^{III}- Ionen (Gd, Y und In) keine Änderung zu den HT - Formen feststellen.

Polymorphie wird dagegen bei den Perowskiten mit großen B^{III}- Ionen (La, Nd, Sm) beobachtet. Die Zählrohraufnahmen der Nd - und Sm - Verbindung zeigen beim Übergang HT ⟶ TT eine Erniedrigung der Gittersymmetrie von rhombisch nach monoklin. Die Achsenabfolge ändert sich von $c/\sqrt{2} < a < b$ (HT) nach $a < b < c/\sqrt{2}$ (TT). Analog zu den entsprechenden Präparaten

Tab. 11

Röntgeninterferenzen von HT - $Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$- Strahlung

monoklin: a = 6,09$_5$ Å; b = 6,12$_6$ Å; c = 8,64$_0$ Å; ß = 90,40°

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl
			238	011 / $\bar{1}$01
m	17,73	237	241	101
s-	20,52	317	318	110 / 002
sst	29,09	631	632	α_1 020 / α_1 $\bar{1}$12
sst-	29,17	634	635	α_2 020 / α_2 $\bar{1}$12
sst	29,29	639	639	α_1 112 / α_1 200
st	29,35	642	642	α_2 112 / α_2 200
			870	α_1 $\bar{1}$03 / α_1 $\bar{1}$21
m-s	34,35	872	873	α_1 $\bar{2}$11
			874	α_1 013 / α_1 121 / α_2 $\bar{1}$21
s+	34,40	874	875	α_2 $\bar{1}$03
			880	α_1 103 / α_1 211
s-	34,60	884	884	α_2 103 / α_2 211
			1271	α_1 220
st	41,79	1272	1272	α_1 004
m	41,85	1275	1278	α_2 220 / α_2 004
s-	45,60	1502	1503	α_1 031 / α_1 $\bar{1}$23 / α_1 $\bar{2}$13
			1510	α_2 031 / α_2 $\bar{1}$23 / α_2 $\bar{2}$13
s-	45,74	1510	1512	α_1 $\bar{3}$01
			1513	α_1 123
			1520	α_2 $\bar{3}$01 / α_2 123
s-	45,93	1522	1521	α_1 301 / α_1 213
s-ss	46,10	1533	1529	α_2 301 / α_2 213
			1582	α_1 130 / α_1 $\bar{2}$22
ss	46,89	1583	1583	α_1 $\bar{1}$14
			1590	α_2 130
			1591	α_2 $\bar{2}$22 / α_2 $\bar{1}$14
ss	47,06	1594	1595	α_1 114 / α_1 222 / α_1 310
			1603	α_2 114 / α_2 222 / α_2 310

Fortsetzung Tab. 11

Int.	2 ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl
			1897	α_1 $\bar{1}32$
m	51,70	1901	1898	α_1 $\bar{2}04$
			1904	α_1 024 / α_1 132 / α_1 $\bar{3}12$
st	51,75	1904	1907	α_2 $\bar{1}32$ / α_2 $\bar{2}04$
m	51,87	1913	1913	α_2 024 / α_2 132 / α_2 $\bar{3}12$
m-	52,03	1924	1923	α_1 312 / α_1 204
m-s	52,20	1935	1932	α_2 312 / α_2 204
s-	55,10	2139	2138	α_1 033 / α_1 $\bar{2}31$ / α_1 $\bar{3}03$
s-	55,17	2144	2144	α_1 231 / α_1 $\bar{3}21$
			2149	α_2 033 / α_2 $\bar{2}31$ / α_2 $\bar{3}03$
s-	55,30	2154	2154	α_1 321
			2155	α_2 231 / α_2 $\bar{3}21$
			2165	α_2 421
ss	55,48	2167	2167	α_1 303
			2178	α_2 303
m-s	60,40	2530	2530	α_1 040 / α_1 $\bar{2}24$
s+	60,55	2542	2542	α_2 040 / α_2 $\bar{2}24$
m-s	60,73	2555	2555	α_1 400 / α_1 224
s+	60,90	2568	2568	α_2 400 / α_2 224
			2767	α_1 $\bar{1}41$ / α_1 $\bar{2}33$
			2768	α_1 $\bar{2}15$
s-ss	63,50	2769	2770	α_1 $\bar{3}23$ / α_1 141
			2771	α_1 $\bar{1}25$
			2781	α_2 $\bar{1}41$ / α_2 $\bar{2}33$
			2782	α_2 $\bar{2}15$
			2784	α_2 141
s-ss	63,69	2784	2785	α_2 $\bar{3}23$ / α_2 $\bar{1}25$
			2786	α_1 233 / α_1 $\bar{4}11$
			2787	α_1 125
			2799	α_1 215 / α_1 323 / α_1 411
s-ss	63,88	2799	2800	α_2 233 / α_2 $\bar{4}11$
			2801	α_2 125
			2813	α_2 323 / α_2 411
ss	64,11	2817	2814	α_2 215

Fortsetzung Tab. 11

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl
			2847	α_1 042
ss	64,54	2850	2848	α_1 $\bar{1}34$ / α_1 $\bar{3}14$
			2860	α_1 330 / α_1 134
			2861	α_1 006 / α_1 $\bar{4}02$
ss	64,69	2862	2862	α_2 042 / α_2 $\bar{1}34$
			2863	α_2 $\bar{3}14$
			2875	α_2 330 / α_2 134 / α_2 $\bar{4}02$
			2876	α_2 006
ss	64,99	2886	2886	α_1 314 / α_1 402
			2900	α_2 402
			2901	α_2 314
			3168	α_1 240
m-s	68,52	3169	3169	α_1 $\bar{3}32$
			3170	α_1 $\bar{1}16$
			3184	α_2 240
			3185	α_2 $\bar{3}32$ / α_2 $\bar{1}16$
m-s	68,74	3187	3188	α_1 332 / α_1 420
			3189	α_1 116
			3204	α_2 332 / α_2 420
s+	68,95	3204	3205	α_2 116
			3400	α_1 $\bar{1}43$
			3401	α_1 $\bar{3}05$
ss	71,44	3408	3409	α_1 $\bar{4}13$ / α_1 143
			3410	α_1 035
ss	71,95	3451	3448	α_1 413 / α_1 305
			3801	α_1 044
s+	76,11	3800	3802	α_1 $\bar{4}04$
			3820	α_2 044
s-	76,34	3819	3821	α_2 $\bar{4}04$
s-	76,77	3856	3852	α_1 404
ss	76,99	3874	3871	α_2 404

Fortsetzung Tab. 11

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl
			4031	α_1 051
			4033	α_1 $\bar{2}35$ / α_1 $\bar{3}25$
ss	78,85	4033	4041	α_1 $\bar{3}41$
			4043	α_1 $\bar{1}07$
			4051	α_1 $\bar{4}31$ / α_1 341
			4052	α_2 051 / α_1 017
			4053	α_2 $\bar{2}35$ / α_2 $\bar{3}25$
ss	79,10	4055	4062	α_2 $\bar{3}41$
			4063	α_2 $\bar{1}07$
			4064	α_1 235 / α_1 431 / α_1 $\bar{5}01$
			4065	α_1 107
			4071	α_2 341
			4072	α_2 $\bar{4}31$
			4073	α_2 017
			4080	α_1 325 / α_1 501
ss	79,42	4082	4084	α_2 431
			4085	α_2 235 / α_2 $\bar{5}01$
			4086	α_2 107
			4101	α_2 325 / α_2 501
			4427	α_1 $\bar{1}52$ / α_1 $\bar{2}44$
			4428	α_1 $\bar{3}16$
m-s	83,41	4426	4433	α_1 152
			4434	α_1 $\bar{1}36$ / α_1 $\bar{4}24$
			4449	α_2 $\bar{1}52$
			4450	α_2 $\bar{2}44$
			4451	α_2 $\bar{3}16$
m-s	83,73	4454	4453	α_1 136 / α_1 244 / α_1 $\bar{5}12$
			4455	α_2 152
			4456	α_2 $\bar{1}36$ / α_2 $\bar{4}24$
s+	83,96	4474	4475	α_2 136 / α_2 244 / α_2 $\bar{5}12$
s+	84,12	4488	4485	α_1 316 / α_1 424 / α_1 512
s-	84,39	4511	4507	α_2 316 / α_2 424 / α_2 512

Tab. 12

Röntgeninterferenzen von TT - $Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung

monoklin: a = 6,03$_8$ Å; b = 6,04$_8$ Å; c = 8,77$_8$ Å; ß = 90.2°

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl	Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl
								957	$\bar{2}02$
ss	10,07	77	77	001				958	022
			162	010	ss	36,03	956		
s	14,63	162	163	100	ss	36,21	966	964	202
			239	$\bar{1}01$				1120	$\bar{1}22$
st-m	17,78	239	240	011				1120	$\bar{2}12$
			241	101	ss	39,17	1124	1123	122
ss	20,25	309	309	002				1126	212
ss	20,74	324	325	110	m	41.11	1233	1232 α_1	004
			402	$\bar{1}11$	m-	41,19	1237	1238 α_2	004
s+	23,13	402	403	111	m+	42,27	1300	1302	220
			470	$\bar{1}02$				1341	$\bar{2}03$
ss	25,04	470	471	012	s-ss	43,00	1343	1344	023
			473	102				1351	203
			632	$\bar{1}12$				1378	$\bar{2}21$
sst	29,16	634	636	112	ss	43,66	1383	1381	221
			650	020				1394	$\bar{1}04$
st	29,52	649	652	200	ss	43,83	1393	1396	014
ss	30,55	694	694	003				1400	104
ss	31,20	723	727	021				1462	030
			728	$\bar{2}01$	ss	45,00	1464	1467	300
ss	31,37	731	731	201	s	45,60	1502	1504	$\bar{2}13$
			813	120				1505	$\bar{1}23$
ss	33,13	813	814	210	s	45,70	1508	1509	123
s-	33,94	852	855	$\bar{1}03$	s	45,80	1514	1513	213
s+	34,03	856	857	013	s-	46,14	1535	1539	031
s-	34,13	861	859	103				1542	$\bar{3}01$
m-s	34,64	886	889	$\bar{1}21$	s-	46,36	1549	1547	301
			890	$\bar{2}11$				1556	$\bar{1}14$
s+	34,73	891	891	121	ss	46,57	1563	1563	114
			893	211					

Fortsetzung Tab. 12

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl	Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl
			1607	$\bar{2}22$				2087	$\bar{1}05$
			1614	222	ss	54,44	2092	2091	015
ss	47,42	1617	1625	130				2095	105
			1630	310				2154	$\bar{3}03$
			1702	$\bar{1}31$	ss	55,34	2156	2156	033
ss	48,70	1700	1703	131				2168	303
			1704	$\bar{3}11$				2190	$\bar{2}31$
ss	48,83	1708	1709	311				2192	$\bar{3}21$
m	51,33	1876	1877 α_1	$\bar{2}04$	s-	55 82	2191	2193	231
m	51,44	1883	1881 α_1	024				2196	321
			1886 α_2	$\bar{2}04$				2250	$\bar{1}15$
m-	51,53	1889	1889 α_1	204	ss	56,70	2252	2258	115
			1890 α_2	024	m-	60,33	2525	2525 α_1	$\bar{2}24$
m-	51,63	1896	1899 α_2	204				2538 α_2	$\bar{2}24$
m+	52,04	1924	1929 α_1	$\bar{1}32$	m-	60,49	2537	2538 α_1	224
m	52,14	1931	1930 α_1	$\bar{3}12$	m-s	60,73	2555	2551 α_2	224
			1932 α_1	132	m-s	61,23	2593	2595 α_1	040
m-	52,20	1935	1938 α_2	$\bar{1}32$	m-	61,34	2602	2604 α_1	400
			1939 α_1	312	m-s	61,45	2610	2608 α_2	040
			1940 α_2	$\bar{3}12$	s+	61,55	2618	2617 α_2	400
s+	52,33	1944	1942 α_2	132					
s+	52,43	1951	1949 α_2	312					

Tab. 13

Röntgeninterferenzen von HT - $Ba_2Na_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung

rhombisch: a = 6,13$_7$ Å; b = 6,16$_6$ Å; c = 8,67$_3$ Å

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl	Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber	hkl
			235	011	m-s	51,37	1879	1878 α_1	132
m-s	17,73	237	237	101				1886 α_1	024
			314	110				1887 α_2	132
s-ss	20,49	316	316	002	m+	51,53	1889	1889 α_1	312
st-	29,02	628	625	020				1892 α_1	204
			630	112	m-s	51,62	1896	1896 α_2	024
sst	29,14	633	631	200				1900 α_2	312
s-	34,11	860	862	121	m-s	51,71	1902	1901 α_2	204
			866	211				2113 α_1	231
s	34,27	868	867	013	s-ss	54,77	2116	2114 α_1	033
s-	34,34	871	869	103				2120 α_1	321
m	41,52	1256	1254 α_1	220				2124 α_2	231
			1261 α_2	220	s-ss	54,89	2124	2125 α_2	033
m	41,62	1262	1262 α_1	004				2128 α_1	303
s	41,73	1268	1268 α_2	004	ss	54,99	2131	2131 α_2	321
s-ss	45,33	1485	1483 α_1	031	ss	55,12	2141	2138 α_2	303
			1491 α_2	031	s-	59.96	2497	2497 α_1	040
s-ss	45,42	1490	1492 α_1	123	s-ss	60,10	2508	2509 α_2	040
			1496 α_1	213	m-	60,21	2516	2516 α_1	224
			1496 α_1	301	m-s	60,29	2522	2520 α_1	400
s-	45,57	1500	1499 α_2	123				2528 α_2	224
			1503 α_2	213	s	60,41	2531	2533 α_2	400
s-ss	45,67	1506	1504 α_2	301	ss	63,02	2732	2733 α_1	141
ss	46,57	1563	1562 α_1	130	ss	63,14	2741	2744 α_1	233
			1569 α_1	222				2747 α_2	141
ss	46,72	1572	1570 α_2	130	s-	63.23	2748	2751 α_1	323
			1573 α_1	310				2753 α_1	125
			1575 α_1	114				2755 α_1	411
ss	46,77	1575	1577 α_2	222	s-	63,32	2755	2758 α_1	215
			1581 α_2	310				2758 α_2	233
ss	46,92	1585	1583 α_2	114					

Fortsetzung Tab. 13

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl	Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl
			2765 α_2	323	s-ss	75.57	3754	3759 α_1	044
			2767 α_2	125				3778 α_2	044
ss	63,50	2769	2769 α_2	411	s-	75,89	3781	3782 α_1	404
			2772 α_2	215	s-ss	76,12	3800	3801 α_2	404
ss	64,07	2814	2812 α_1	042	ss	78,22	3979	3980 α_1	051
			2822 α_1	330				3993 α_1	341
ss	64,17	2821	2824 α_1	134	ss	78,43	3997	4000 α_2	051
			2826 α_2	042				4004 α_1	431
			2836 α_1	314				4006 α_1	235
			2836 α_1	402	ss	78 57	4009	4013 α_2	341
ss	64,32	2833	2836 α_2	330				4014 α_1	325
			2838 α_2	134				4017 α_1	501
			2839 α_1	006				4021 α_1	017
			2850 α_2	314	ss	78,72	4022	4022 α_1	107
ss	64,57	2853	2850 α_2	402				4024 α_2	431
			2854 α_2	006				4026 α_2	235
s	67,99	3126	3127 α_1	240				4034 α_2	325
			3138 α_1	332				4037 α_2	501
m-	68,15	3139	3143 α_2	240	ss	78,90	4037	4041 α_2	017
			3144 α_1	420				4042 α_2	107
m-	68,27	3149	3152 α_1	116	s	82,77	4371	4375 α_1	152
s+	68,34	3155	3154 α_2	332	m-s	82,97	4388	4389 α_1	244
			3160 α_2	420				4396 α_2	152
s+	68,43	3162	3168 α_2	116	m-	83,12	4401	4401 α_1	136
ss	70,84	3360	3364 α_1	143				4406 α_1	424
			3376 α_1	035	m-	83,19	4407	4409 α_1	512
ss	71,07	3378	3381 α_2	143				4411 α_2	244
			3386 α_1	413				4413 α_1	316
ss	71,17	3386	3390 α_1	305	s-	83.32	4418	4423 α_2	136
			3393 α_2	035	s-	83.43	4428	4428 α_2	424
			3403 α_2	413				4431 α_2	512
ss	71,37	3403	3406 α_2	305	s-ss	83,48	4432	4435 α_2	316

aus der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ tritt eine Abnahme von a und b bei kräftiger Zunahme von c auf. Die Änderung ist jedoch deutlich geringer. Bei der Umwandlung HT⟶TT verändern sich die Zellvolumina nur geringfügig. Die Röntgenspektren der TT - Präparate zeigen - bei Vernachlässigung der monoklinen Deformation - zusätzliche Reflexe, die den Verlust der Flächenzentrierung aufweisen.

Das Röntgendiagramm von TT - $Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}UO_6$ schließt im Gegensatz zu demjenigen von TT - $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}UO_6$ an die Reihe der TT - Formen mit Sm und Nd an. Ein Vergleich der Zählrohraufnahmen ergibt eine Übereinstimmung hinsichtlich der ungefähren Lage und Intensität, sowie der zusätzlich auftretender Reflexe. Das La - Präparat ist jedoch schlechter kristallisiert, sodaß anstatt einer monoklinen nur eine pseudotetragonale Indizierung vorgenommen werden kann.

Ebenso wie in der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ ist die Umwandlung HT⟶TT bei den Verbindungen mit Polymorphie reversibel.

1.3.2.3. Dichtemessungen in den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ -

In beiden Reihen besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Pyknometerdichten und den für ein vollständig besetztes Gitter berechneten Dichten (s. Tab. 10).

2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

2.1. Allgemeines

Bei kubischer Gittersymmetrie kristallisieren geordnete Sauerstoffperowskite der Zusammensetzung A_2BMO_6 in der Raumgruppe F m3m (O_h^5). Die Besetzung der Punktlagen ist unter 1.2.2.6. angegeben. Für die hier besonders interessierenden MO_6 - Oktaeder ist die Punktgruppe, die Lagegruppe und die Faktorgruppe jeweils O_h. Mit einer Formeleinheit A_2BMO_6 pro spektroskopischer Elementarzelle liefert die Faktorgruppenanalyse (k = 0) für die optisch aktiven Grundschwingungen die irreduziblen Darstellungen:

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2\,T_{2g} + 4\,T_{1u} + T_{2u}$$

Wegen der hohen Ladungsunterschiede der B - und M - Ionen, z. B. $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$, kann das Gitter in erster Näherung als Verband von isolierten MO_6 - Oktaedern aufgefasst werden, die zwischen die A - und B - Ionen eingebettet sind. Durch eine Unterscheidung zwischen den"inneren" Schwingungen der MO_6 - Oktaeder ($\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_3(T_{1u})$, $\nu_4(T_{1u})$, $\nu_5(T_{2g})$, $\nu_6(T_{2u})$) und den Gitterschwingungen ($T_1(T_{2g})$, T_2 und $T_3(T_{1u})$, $R_1(T_{1g})$) wird die Bandenzuordnung erleichtert. Von diesen Schwingungen sind die ν_3, ν_4, T_2, T_3 IR - aktiv, die ν_1, ν_2, ν_5, T_1 ramanaktiv und die ν_6, R_1 inaktiv.

Die Intensität der ramanaktiven symmetrischen Valenzschwingung ν_2 wird nach dem bisher vorliegenden experimentellen Material [20, sowie die dort zit. Lit.] stark von π- Bindungsanteilen in den M - O - Bindungen in der Weise beeinflusst, daß sie mit sinkender π - Beteiligung intensiver wird. Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse stehen hiermit in Einklang: Für die Perowskite mit M^{VI} = Te (Elektronenkonfiguration d^{10}) ist die ν_2 stets beobachtbar. Dagegen besitzt sie in den entsprechenden Verbindungen mit W^{VI} (d^0) und U^{VI} (d^0, f^0), die π- Bindungen zum Sauerstoff eingehen können, eine so geringe Intensität, daß sie nicht mehr zu erkennen ist.

Werden - wie in der vorliegenden Arbeit - Substitutionen in Verbindungen vom Typ $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ vorgenommen, indem die zweiwertigen B - Ionen je zur Hälfte durch ein - und dreiwertige ersetzt sind: $A_2^{II}B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$, so befinden sich in den dem $M^{VI}O_6$ - Oktaeder benachbarten 6 Oktaederpositionen B^{I} - und B^{III} - Ionen. Gegenüber den Perowskiten, die auf diesen Plätzen ausschliesslich B^{II} - Ionen enthalten, wird hier durch die unterschiedliche B - Ladung der Sauerstoff verschieden stark beansprucht, sodaß es zu Deformationen der $M^{VI}O_6$ - Oktaeder kommt. Trotz dieses Effekts bleibt das Gitter der Perowskite vom Typ $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$ mit M^{VI} = Te, W kubisch, da sich die verzerrten MO_6 - Oktaeder nicht längs einer Vorzugsachse ausrichten. Enthalten die Sauerstoffperowskite - wie bei den hier untersuchten Verbindungen - vorwiegend stark streuende Kationen, so lassen sich daneben die Sauerstofflagen mit röntgenographischen Untersuchungen mit geringer Genauigkeit bestimmen. Eine Angabe der Punktgruppe, der Lagegruppe und der Faktorgruppe ist daher nicht möglich. Die gleichen Schwierigkeiten bestehen bei den Perowskiten $Sr_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ mit B^{I} = Li, Na, die deformierte Gitter besitzen. Mit schwingungsspektroskopischen Methoden gelingt es jedoch, Auskünfte über die Gestalt der MO_6 - Oktaeder zu erhalten.

Die Anwendung der Auswahlregeln auf die inneren MO_6 - Oktaederschwingungen geordneter Sauerstoffperowskite A_2BMO_6 erlaubt diese in drei verschiedene Gruppen einzuteilen [20]:

1. Perowskite mit MO_6 - Oktaedern der Punktsymmetrie O_h,
2. Perowskite mit MO_6 - Oktaedern erniedrigter Punktsymmetrie,
3. Perowskite mit verschiedenen Sorten an MO_6 - Oktaedern.

Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen gehört keiner der hier untersuchten Perowskite zur Gruppe 1 mit regulären MO_6 - Oktaedern. Auch eine Zugehörigkeit zur Gruppe 2 ist bereits dadurch auszuschliessen, daß im ν_3- und/oder ν_4 - Bereich stets mehr als 3 Banden beobachtet werden, während bei Vorliegen einer Oktaedersorte - selbst

bei vollständiger Aufhebung der Entartung - nach den Auswahlregeln eine Aufspaltung zum Triplett möglich ist. Allein bei Perowskiten der Gruppe 3 kann die Maximalzahl der Schwingungen im ν_3 -, ν_4 - und ν_5 - Bereich - bei vollständiger Aufhebung der Entartung - das Dreifache der Anzahl an vorhandenen Oktaedersorten betragen. Aus dem Auftreten von mehr als 3 Komponenten in diesen Spektralbereichen geht damit bereits die Zugehörigkeit zur Gruppe 3 hervor. Besonders instruktiv ist weiterhin die Betrachtung der Ramanspektren, die für einige Perowskite vom Typ $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$ mit B^{I} = Li, Na und M^{VI} = Te, W vorliegen (s. Tab. 16 und 19). In der Mehrzahl der Spektren sind im ν_1 - Bereich zwei Schwingungen nebeneinander erkennbar. Da die totalsymmetrische Valenzschwingung der MO_6 - Oktaeder auch bei vollständigem Symmetrieabbau stets die Rasse A besitzt, bei Symmetrieerniedrigungen also nicht aufspalten kann, ist aus der Gegenwart von zwei Frequenzen im ν_1 - Gebiet auf die Anwesenheit von 2 Sorten an MO_6 - Oktaedern im Gitter zu schliessen. Für die orange - braunen U^{VI} - Verbindungen liegen bisher keine Raman - Spektren vor. Aus der starken Aufspaltung im ν_3 - und ν_4 - Bereich geht jedoch bereits (s.o.) die Zugehörigkeit zur Gruppe 3 hervor. Hierfür sprechen auch die Ergebnisse der elektronenspektroskopischen Untersuchungen (s. unter 3.4.).

In den folgenden Tabellen sind die Bereiche, in denen die inneren Schwingungen ν_1, ν_2, ν_3, ν_4 und ν_5 der verschiedenen MO_6 - Oktaeder auftreten, jeweils bezeichnet; das gleiche trifft auf die Gitterschwingungen T_1, T_2 und T_3 zu.

Von den Gitterschwingungen sprechen die beiden IR - aktiven T_2 und T_3 empfindlich auf die Besetzung der B - und A - Plätze an, so daß sie als charakteristische Frequenzen dienen können. Die Lage der T_2 ist durch die Besetzung der B -, und diejenige der T_3 durch die der A - Positionen zu beeinflussen; wobei sich beide Frequenzen bei gleicher Ladung der A - bzw. B - Ionen mit zunehmender Ionenmasse nach niedrigeren Energien verschieben. Aus der Frequenzlage ergibt sich damit die Besetzungsart der A - und B - Plätze. Weiterhin zeigt sich,

daß die Lage der T_2 auch von der Natur der M^{VI} - Ionen abhängt. Es besteht jedoch keine Beziehung zwischen Frequenzverschiebung und der Masse der M^{VI} - Ionen. Die Besetzungsart der A - Positionen übt dagegen keinen Einfluß auf die Frequenz der T_2 aus. Substitutionen in B sind bei hinreichender Ladungs - bzw. Massendifferenz der betreffenden Ionen am Auftreten getrennter T_2 - Frequenzen zu erkennen [20]. Die Frequenz der T_3 ist außer durch die A - Ionen sowohl durch die Besetzung der B - als auch der M - Positionen zu beeinflussen.

Die IR - aktiven inneren MO_6 - Oktaederschwingungen ν_3 und ν_4 besitzen ebenso wie die IR - aktiven Gitterschwingungen T_2 und T_3 die Rasse T_{1u} (Symmetrie O_h), sodaß es zu Kopplungen kommen kann. Hiervon werden besonders die um 100 - 200 cm^{-1} auseinanderliegenden Schwingungen ν_4, T_2 und T_3 betroffen, wobei die Kopplungen je nach Lage der Frequenzen zwischen einzelnen besonders stark werden können. In den Tabellen sind diese Bereiche durch Doppelpfeile gekennzeichnet bzw. werden im Text diskutiert.

Im folgenden werden die Schwingungsspektren aus den Systemen $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$ mit B^{I} = Li, Na und M^{VI} = Te, W, U sowie der Reihen $Sr_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}W^{VI}O_6$ mit B^{I} = Li, Na und $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$ besprochen. Für mehrere Perowskite aus den Systemen $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$ mit B^{I} = Li, Na; M^{VI} = Te, W steht ein vollständiges schwingungspektroskopisches Material zur Verfügung, sodaß sich für diese eine Berechnung der Kraftkonstanten, Bindungsgrade und M - O - Abstände anschließt (s. unter 2. 7.). Bei der Bestimmung der f_{BO} wurden auch Daten aus den beiden Reihen $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ mit B^{I} = Li, Na verwendet.

2.2. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ergaben keinen Unterschied zwischen den Spektren der HT - und TT - Präparate. Im folgenden wird daher keine Differenzierung zwischen beiden Formen vorgenommen.

Die IR - und FIR - Spektren sind ausschnittsweise gemeinsam (s. hierzu exp. Angaben unter 6.3.) in Abb. 6 bzw. 7 dargestellt. Die zugehörigen Bandenlagen finden sich in Tab. 14 bzw. 15. In Tab. 16 sind die Frequenzen aus den von einigen Verbindungen vorliegenden Ramanspektren aufgeführt; wegen der schlechten Qualität ist ihre Aussagekraft jedoch eingeschränkt.

2.2.1. Das System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$

ν_3 - Bereich:

In den Verbindungen mit den größeren B^{III} - Ionen (B^{III} = La, Nd und Sm wird im Gebiet der asymmetrischen Valenzschwingung eine leicht verbreiterte, schwach strukturierte Bande mit Schwerpunkt bei etwa 650 cm^{-1} beobachtet. Mit kleiner werdendem B^{III} - Ion ist eine zunehmende Aufspaltung in zwei Bandengruppen zuerkennen; diese ist jedoch allein bei dem Sc - Präparat vollständig. In dieser Verbindung macht sich selbst für die kurzwellige Bande eine beginnende Aufspaltung bemerkbar.

Der Bandenschwerpunkt (ca. 650 cm^{-1}) bleibt innerhalb der Reihe der Li - Perowskite unverändert.

Die auf der kurzwelligen Flanke des ν_3 - Bereichs bei etwa 750 cm^{-1} bei allen Li - Verbindungen auftretenden schwachen Schultern können - wie ein Vergleich mit den vorliegenden Ramandaten zeigt - der totalsymmetrischen Valenzschwingung ν_1 zugeordnet werden. Wegen einer Durchbrechung des Alternativverbots werden sie im IR sichtbar.

ν_4 - Bereich:

Im Bereich der asymmetrischen Deformation wird bei allen Verbindungen eine strukturierte Bande mit einem Schwerpunkt zwischen 390 und 410 cm^{-1} beobachtet. Auf der kurzwelligen Seite der Bande lässt sich bei ca. 450 - 470 cm^{-1} eine deutlich ausgeprägte Schulter ausmachen, die im In - Perowskit als intensive und getrennte Bande zu erkennen ist. In den beiden Verbindungen mit $B^{III} = La^{3+}$ bzw. Nd^{3+} tritt bei ca. 300 cm^{-1} zusätzlich noch eine sehr schwache Schulter auf.

T_2 - Bereich:

In diesem Gebiet lassen sich für B^{III} = Nd, Sm und Gd zwei Banden bei ca. 200 und 255 cm^{-1} erkennen. Für B^{III} = La erscheint die höherfrequente als schlecht aufgelöstes Dublett (230 und 269 cm^{-1}), während die frequenzniedrigere mit 200 cm^{-1} sich an die Reihe der schweren SE^{3+} anschließt. Mit sinkender B^{III} - Masse wird eine leichte Verschiebung nach höheren Frequenzen beobachtet. Der Perowskit mit dem leichteren In^{3+} passt sich mit 211 und 262 cm^{-1} ebenfalls in die Sequenz ein.

Eine Zuordnung der Schwingungen im T_2 - Bereich wird durch einen Vergleich mit anderen Te - Perowskiten ermöglicht. In $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}TeO_6$ liegt die T_2 (Gd) bei 193 cm^{-1} [21]. Sie stimmt mit der niederfrequenten Bande in $Ba_2Li_{1/2}Gd_{1/2}TeO_6$ nahezu überein und ist daher entsprechend als die Schwingung des Gd - Untergitters - T_2 (Gd) - zuzuordnen. Damit ergibt sich für die zweite Frequenz im T_2 - Bereich - trotz fehlenden Vergleichmaterials - zwanglos eine Deutung: sie entspricht der Schwingung der zweiten das B - Teilgitter besetzenden Ionensorte, dem Li^+: T_2 (Li). Wegen der im Vergleich zu Gd^{3+} geringeren Ionenmasse ist das Auftreten von T_2 (Li) bei höheren Frequenzen als von T_2 (Gd) plausibel.

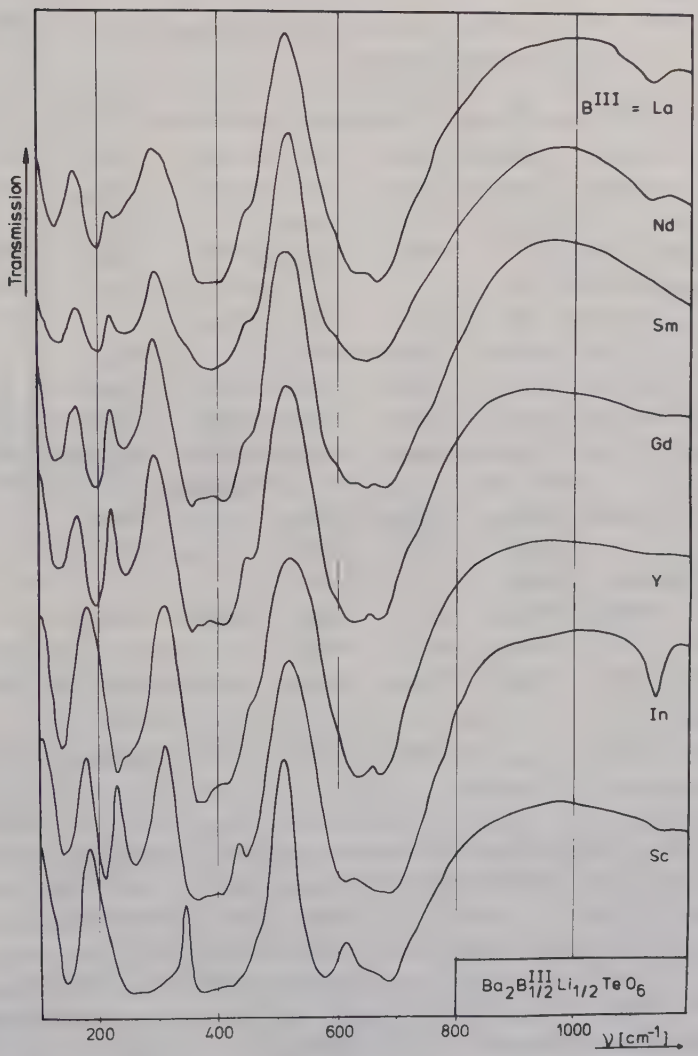


Abb. 6 IR / FIR - Spektren

Tab. 14 IR - und FIR - Spektren des Systems $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$
(Bandenlagen in cm^{-1})

La	Nd	Sm	Gd	Y	In	Sc	Zuordnung
130s	130s	130s	134s	140s	145s	148s	T_3
200s	198s	196s	195s	232s	211s	252s	$T_2(B^{III})$
230m				250m,sh		280s	$T_2(B^I)$
260w,sh	250s	248s	250s	266m,sh	262s	322m,sh	
300vw,sh	304vw,sh					b	
	338m,sh	355s	355s		355s		
370s		380s	375s	373s		372s	
	388s		395s	400s,sh	388s	395s	ν_4
405s	414m,sh	410s	410s	415s	406s	422s	
450m,sh	453m,sh	453m,sh	455m,sh	460m,sh	448m	470m,sh	
					460w,sh		
580m,sh	585m,sh	590m,sh	590m,sh	590m,sh	615s	580s	
630s		625s	630s	639s	660s,sh	655s,sh	
	650s	640s					ν_3
665s	685m,sh	675s	675s	685s	690s	685s	
				705m,sh			
740w,sh	740w,sh	750w,sh	745w,sh	740w,sh	765w,sh	740w,sh	ν_1
1085w,sh							
1130w	1125w	-	1100w,b	1120w,b	1130w	1140w,b	

Mit den Schwingungsspektren der Perowskite vom Typ $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ konnte die Theorie (s. 2.1.) bestätigt werden, daß die Li - und B^{III}- Ionen - trotz Besetzung der gleichen Gitterposition (A_2BMO_6 mit B = $Li_{1/2}B^{III}_{1/2}$) - im T_2 - Bereich zwei voneinander unabhängige Gitterschwingungen zeigen. Zum gleichen Resultat führen die Untersuchungen bei den entsprechenden Na - Verbindungen.

Ein Kopplungseffekt (s. 2.1.) wird in $Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Li_{1/2}Sc_{1/2}TeO_6$ beobachtet. In beiden Perowskiten hat die Masse des B^{III}-Ions gegenüber der oben beschriebenen Gruppe so stark abgenommen, daß die T_2 (B^{III}) in den Bereich

der T_2 (Li) rückt. Zum Vergleich kann ein Li^+ - freier Perowskit, $Ba_2Y_{2/3}\square_{1/3}TeO_6$, herangezogen werden, hier liegt die T_2 (Y) bei 245 cm^{-1} [22]. Wird ebenso wie für $Ba_2Li_{1/2}Gd_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}TeO_6$ für die T_2 (B^{III}) die gleiche Frequenz angenommen (s. o.), so betrüge der Abstand zur T_2 (Li) nur $\sim$10 cm^{-1}, wodurch starke Kopplungen zwischen beiden Gitterschwingungen verständlich werden. Für $Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$ wird im T_2 - Bereich eine breite, strukturierte Bande beobachtet. Diese ist von den benachbarten Frequenzen gleicher Rasse, T_3 und ν_4, gut getrennt (vgl. Abb. 6).

Bei $Ba_2Li_{1/2}Sc_{1/2}TeO_6$ ergibt sich ein ähnliches Bild: im ν_4 -, T_2 - und T_3 - Bereich werden 3 Schwingungen beobachtet. Von diesen ist jedoch allein die T_3 schlank, während das T_2 - Gebiet stark in Richtung auf die ν_4 verbreitert ist, sodaß hier nicht nur mit Kopplungen zwischen T_2 (Sc) und T_2 (Li), sondern auch mit solchen, die ν_4 einschließen, zu rechnen ist (vgl. Abb. 6).

T_3 - Bereich:

Zwischen der auf die Besetzung der A - Plätze ansprechenden Gitterschwingung T_3 und der B^{III} - Ionengröße besteht ebenfalls ein Zusammenhang. Mit abnehmendem Radius wird eine Verschiebung der Frequenz von 130 nach 148 cm^{-1} beobachtet.

In der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ (außer B^{III} = Sm) treten im Bereich um 1100 cm^{-1} zusätzlich ein bis zwei Schwingungen auf. Sie lassen sich nach dem unter 2.1. angegebenen Näherungsverfahren zur Deutung der Schwingungsspektren von Perowskiten der Zusammensetzung A_2BMO_6 keiner der dort aufgeführten Schwingungen zuordnen. Die Intensität ist jedoch außer bei der Verbindung mit dem d^{10} - konfigurierten In^{3+} recht gering. Ihr Auftreten im IR - Spektrum lässt sich nur als Kombinationsschwingung erklären (z. Bsp.: $\nu_3 + \nu_4$).

2.2.2. Das System $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$

ν_3 - Bereich:

In der La - Verbindung ist eine starke Bande bei 670 cm^{-1} zu beobachten, die auf der energiearmen Seite zwei Schultern bei 635 und 600 cm^{-1} besitzt. Mit abnehmendem B^{III}- Radius verschiebt sich die frequenzhöchste Bande von 670 nach 720 cm^{-1}.

Von B^{III} = Sm ab trägt diese Schwingung noch eine zusätzliche Schulter, die beim In - und Sc - Präparat dann als getrennte Frequenz zu erkennen ist. Die als energiearme Schultern im La - Perowskit auftretenden Banden verschieben sich - unter gleichzeitigem Intensitätsgewinn - entgegengesetzt zur energiereichen Gruppe von 635 nach 595 cm^{-1} bzw. von 600 nach 570 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen. Es tritt somit mit abnehmendem B^{III} - Ionenradius eine deutliche Aufspaltung in 2 bzw. 3 Banden auf (s. Abb. 7). Der Schwerpunkt im ν_3 - Bereich liegt unabhängig vom B^{III} - Ion bei ~ 650 cm^{-1}.

Im kurzwelligen Bereich treten zwischen 740 und 850 cm^{-1} ein bis zwei schwache Schultern auf, die - entsprechend dem Ramanspektrum von $Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}TeO_6$ - als ν_1 - Komponenten zugeordnet werden. Ihr Auftreten im IR ist auf eine Durchbrechung des Alternativverbots zurückzuführen.

ν_4 - Bereich:

Es ist bei allen Na - Perowskiten eine breitere, strukturierte Bande zu erkennen, deren Schwerpunkt bei ca. 400 cm^{-1} liegt. Bei der auf der kurzwelligen Seite auftretenden Schulter ist das gleiche Verhalten wie in der entsprechenden Li - Reihe (s. 2.2.1.) zu erkennen. Beim In - Perowskit ist diese als getrennte Bande auszumachen. Auf der energiearmen Seite (~ 300 cm^{-1}) erscheint bei den größeren B^{III} - Ionen eine Schulter, die bei kleineren als separate Bande zu beobachten ist. Die Sc - Verbindung zeigt hier ein anderes Verhalten, das auf Kopplungen zurückzuführen ist (s. T_2 - Bereich).

T_2 - Bereich:

Die Spektren (außer B^{III} = Sc) zeigen ein Dublett. Die energieärmere Frequenz liegt bei vergleichbaren Werten wie die T_2 (B^{III}) in der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ (s. 2.2.1.) und wird wie dort der Gitterschwingung des B^{III} - Ions zugeordnet. Sie zeigt ebenfalls eine Massenabhängigkeit; ist jedoch im Vergleich mit den Li - Präparaten um ca. 5 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies kann durch die größeren Gitterkonstanten der Na - gegenüber der Li - Reihe erklärt werden, die zu einer Vergrößerung des B^{III} - Sauerstoff - Abstandes führen und damit die niedrigeren Frequenzen bedingen.

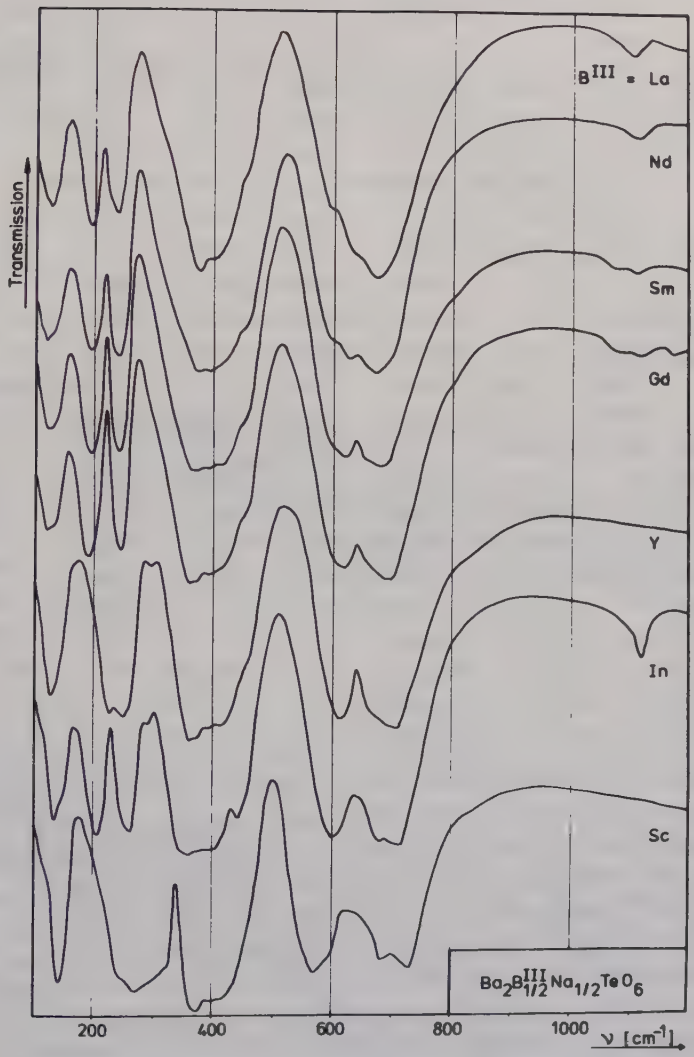


Abb. 7 IR / FIR - Spektren

Tab. 15 IR - und FIR - Spektren des Systems $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$
(Bandenlagen in cm^{-1})

La	Nd	Sm	Gd	Y	In	Sc	Zuordnung
125m	125s	127s	127s	130s	136s	145s	T_3
194m	195s	195s	192s	227s	205s	245s,sh	$T_2(B^{III})$
235m	239s	240s	245s	250s	260s	269s	$T_2(B^{I})$
325w,sh	320w,sh	325w,sh	295vw,sh	298vw,sh	292vw,sh	303s,sh	
					341s,sh	322s,sh	
375s	370s	365s	360s	360s	357s		
			373s	375s,sh	377s	373s	
400s	395s	395s	395s	395s	403s	398s	ν_4
	415s,sh	415s	415s,sh	415s	416s,sh	418s	
	428s,sh	430s,sh	428s,sh	435s,sh	441s	436s,sh	
450m,sh	450m,sh	455m,sh	450m,sh	460m,sh	458m,sh	465m,sh	
600m,sh	600s,sh	600s,sh		585m,sh		570s	
635s,sh	625s	620s	615s	615s	600s	595m,sh	ν_3
		670s,sh	670s,sh	675s,sh	680s	685s	
670s	675s	685s	690s	700s	710s	720s	
740vw,sh	740vw,sh		735vw,sh	740w,sh	745w,sh	750w,sh	ν_1
		800vw,sh	800vw,sh	840w,sh		850vw,sh	
1105w	1110w	1075w	1080w				
		1105w	1120w		1125w		
			1175w				

Die energiereichere Bande im T_2 - Bereich wird entsprechend zur Li - Reihe als die Gitterschwingung der Na - Ionen T_2 (Na) zugeordnet. Sie verschiebt sich mit abnehmender Gitterkonstante zu höheren Frequenzen. Die Energie der T_2 (Na) liegt für gleiche B^{III} gegenüber entsprechenden Perowskiten der Li - Reihe bei niederen Frequenzen. Für diesen Effekt können 2 Gründe verantwortlich sein: die höhere Masse des Natriums und die größeren Gitterkonstanten der Na - Verbindungen.

Das Spektrum von $Ba_2Na_{1/2}Sc_{1/2}TeO_6$ wird im T_2 - Bereich durch Kopplungen geprägt. Die geringen Energiedifferenzen zwischen T_2 (Sc) und T_2 (Na) führen zu einer Verbreiterung des T_2 - Gebiets auf die ν_4 zu (vgl. Abb. 7); hervorgerufen durch Kopplungen zwischen T_2 (Sc) und T_2 (Na), wobei auch

solche mit der ν_4 nicht auszuschließen sind (s. auch Sc - Verbindung in der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$).

T_3 - Bereich:

Die Gitterschwingung des Bariums verschiebt sich mit abnehmendem B^{III} - Radius von 125 (La^{3+}) nach 145 (Sc^{3+}). Die Frequenzen sind um 5 - 10 cm^{-1} niedriger als bei entsprechenden Verbindungen der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$.

Analog zur Li - Reihe treten im Bereich um 1100 cm^{-1} zusätzliche Absorptionen auf. In der In - Verbindung ist die Intensität, wie im entsprechenden Li - Perowskit, wieder am größten. Diese Schwingungen können - wie dort - versuchsweise als Kombinationsschwingungen (z. Bsp.: $\nu_3 + \nu_4$) zugeordnet werden.

2.2.3. Ramanspektren aus den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ -

Im ν_1 - Bereich lassen sich im System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ für B^{III} = La, Sm und Y zwei Schwingungen erkennen, von denen die frequenzniedrigere die höhere Intensität aufweist. Sie verschiebt sich von 690 cm^{-1} (La^{3+}) nach 705 cm^{-1} (Y^{3+}), während die Lage der intensitätsschwächeren ($\sim$780 cm^{-1}) unverändert bleibt.

Die ν_2 wird als mittelstarke unsymmetrische Bande bei $\sim$615 cm^{-1} beobachtet. Die symmetrische Deformationsschwingung ν_5 ist als Singulett zu erkennen, die eine Frequenzzunahme bei abnehmendem B^{III} - Ionenradius von 405 nach 415 cm^{-1} zeigt.

In der Verbindung $Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}TeO_6$ ist im ν_1 - Bereich ein Triplett zu beobachten, bei dem die mittlere Bande die größte Intensität aufweist. Die ν_2 und ν_5 treten als Singuletts auf; gegenüber $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}TeO_6$ verschiebt sich allein die ν_2 um 35 cm^{-1} nach höheren Frequenzen; die ν_5 bleibt dagegen lagekonstant.

Tab 16 Ramanspektren (Bandenlagen in cm^{-1}, gerundete Werte)

	ν_1	ν_2	ν_5	T_1
$Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}TeO_6$	780/690	615	405	125
$Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}TeO_6$	785/700	610	405	-
$Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$	780/705	610	415	130
$Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}TeO_6$	750/705/680	580	405	-

2.3. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

Die HT - und TT - Präparate zeigen die gleichen Schwingungsspektren. Es wird daher im folgenden keine Unterscheidung vorgenommen. Die IR - und FIR - Spektren sind ausschnittsweise gemeinsam (s. exp. Teil unter 6.3.) in Abb. 8 bzw. 9 dargestellt. Die zugehörigen Bandenlagen können den Tab. 17 und 18 entnommen werden. Die Frequenzen der vorhandenen Ramanspektren sind in Tab. 19 zusammengestellt, wegen der wesentlich schlechteren Qualität besitzen diese eine geringere Aussagekraft.

2.3.1. Das System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

ν_3 - Bereich:

Bei allen Spektren wird eine intensive, breite Bande im Bereich zwischen 500 und 750 cm^{-1} beobachtet, die nur sehr wenig strukturiert ist. Eine Ausnahme bildet die Sc - Verbindung, bei der eine Aufspaltung zu einem unsymmetrischen Dublett (Maximum bei 550 und 665 cm^{-1}; s. Abb. 8) zu erkennen ist. Die Lage des Bandenschwerpunkts ($\sim$ 635 cm^{-1}) bleibt ebenso wie bei den entsprechenden Te - Perowskiten ($\sim$ 650 cm^{-1}) unverändert. Gegenüber den letzteren verschiebt sich der Schwerpunkt somit um 15 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen.

Auf der kurzwelligen Seite des ν_3 - Bereichs lassen sich schwache Schultern erkennen, die - wie aus einem Vergleich mit den Ramanspektren hervorgeht - als ν_1 - Komponenten zugeordnet werden. Ihr Auftreten im IR - Spektrum rührt von einer Durchbrechung des Alternativverbots her.

ν_4/T_2 - Bereich:

Es lassen sich hier zwei Gruppen von Verbindungen unterscheiden. Die eine mit den schweren dreiwertigen Ionen zeigt eine Trennung in eine Gitterschwingung bei $\sim$ 180 cm^{-1} (B^{III} = La, Nd, Sm und Gd) bzw. 209 cm^{-1} (B^{III} = In) und eine breite strukturierte Bande zwischen 250 und 400 cm^{-1}. Bei der zweiten Gruppe mit den leichten B^{III} - Ionen (B^{III} = Y und Sc) lässt sich nur eine breite, schlecht aufgelöste Bande erkennen. Die Schwingung des Lithiumgitters lässt sich bei den W^{VI} - Verbindungen - im Gegensatz zu den entsprechenden Te^{VI} - Perowskiten nicht getrennt von den ν_4 - Schwingungen beobachten.

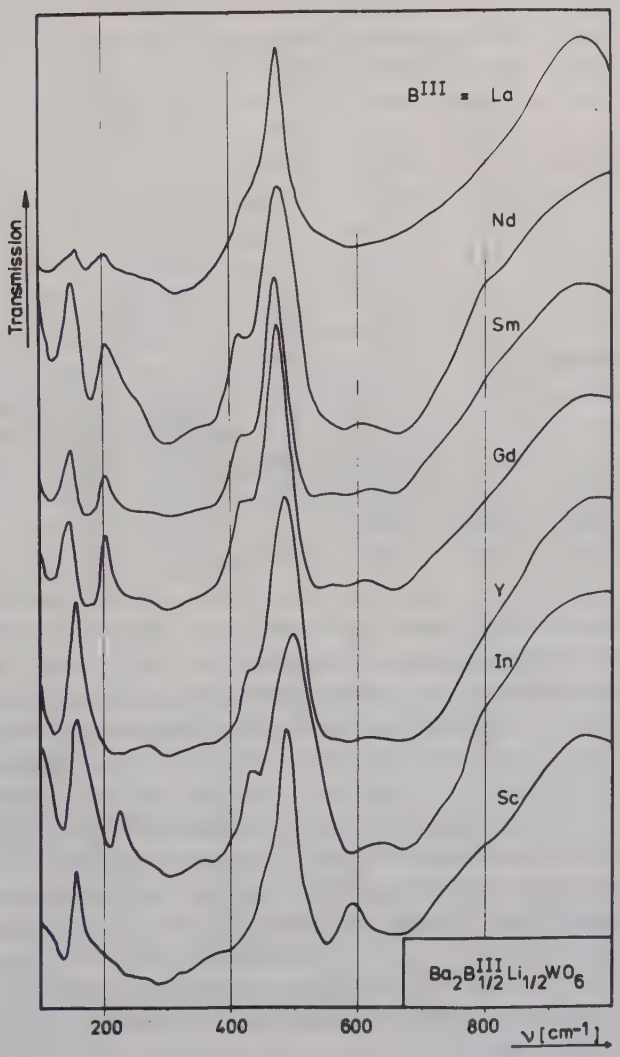


Abb. 8 IR / FIR - Spektren

Tab. 17 IR - und FIR - Spektren des Systems $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$
(Bandenlagen in cm^{-1})

La	Nd	Sm	Gd	Y	In	Sc	Zuordnung
120s	125m	120s	120s	122s	133s	135s	T_3
180s	184s	176s	179s	212s	209s	180s, sh	$T_2(B^{III})$
				232s		230s	
240s, sh	250s, sh	240s	245s	252s, sh	258s, sh	290s	$T_2(B^I)$
315s	300s	305s	300s	302s	305s		+
					324s, sh	330s	ν_4
380s, sh	370s	370s	370s, sh	370s	370s	395s, sh	
				400s, sh	409s, sh		
435m, sh	425m	430m	430m	436m	445m	460m, sh	
530m, sh	540s, sh	530s	540s	550s, sh			
580s	580s	580s	585s	585s	590s	550s	ν_3
					630s, sh	630s, sh	
665m, sh	665s	650s	660s	670s	670s	665s	
735m, sh	710m, sh				705m, sh	700s, sh	
765w, sh	770w, sh	760m, sh	770m, sh		750m, sh	760m sh	ν_1
830w, sh	835w, sh	835w, sh	840w, sh	840w. sh	840w, sh	825w, sh	

Die Ursache hierfür liegt darin, daß sich für die Perowskite mit W^{VI} als hochgeladenem Ion gegenüber M = Te^{VI} sowohl die asymmetrische Valenz- als auch die Deformationsschwingung nach niedrigeren Frequenzen verschiebt [20,22]. Der niederfrequente ν_4 - Bereich liegt damit bei ähnlichen Wellenzahlen wie die T_2 (Li); welche in Analogie zu den entsprechenden Te^{VI} - Perowskiten und unter Berücksichtigung einer geringen Frequenzerniedrigung (s. o.) bei $\sim$ 250 cm^{-1} liegen sollte. Es muss daher offen bleiben, ob die breite strukturierte Bande zwischen ca. 240 - 400 cm^{-1} von einer Kopplung zwischen der T_2 (Li) und der ν_4 herrührt, oder ob die mit B^{III} = La, Nd, Sm, Gd und In beobachtbare Schulter (in Analogie zu den entsprechenden Na - Perowskiten) als T_2 (Li) zuzuordnen ist.

Für die beiden Perowskite mit den leichten B^{III} - Ionen, $Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Li_{1/2}Sc_{1/2}WO_6$, rücken nicht nur die T_2 (Li) und die ν_4, sondern auch die T_2 (B^{III}) in einen

so ähnlichen Frequenzbereich, daß eine gemeinsame Bande resultiert. In Analogie zu $Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$ ist für die entsprechende W^{VI} - Verbindung an eine Zuordnung der Schulter bei 252 cm^{-1} als T_2 (Li) und der Doppelbande bei 212 und 232 cm^{-1} als T_2 (Y) zu denken; wobei für letztere die Aufspaltung durch zwei verschiedene Y - Positionen erklärbar wäre. Eine größere Wahrscheinlichkeit dürfte jedoch die Deutung der breiten Bande als Resultat der Kopplung von T_2 (Y), T_2 (Li) und ν_4 haben. Auf das Spektrum von $Ba_2Li_{1/2}Sc_{1/2}WO_6$ kann im ν_4/T_2 - Bereich allein die letztere Erklärung zutreffen.

Für B^{III} = La, Nd, Sm und Gd liegt die Einzelbande bei 180 cm^{-1} in einem sehr ähnlichen Bereich wie die T_2 (B^{III}) in den entsprechenden Te - Perowskiten (195 - 200 cm^{-1}). Eine Frequenzerniedrigung von $\sim$ 15 cm^{-1} wird zwischen anderen Perowskiten beim Übergang von M^{VI} = Te zu W beobachtet [20,22]. Für die Zuordnung dieser Schwingung als T_2 (B^{III}) spricht auch der Vergleich mit $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}WO_6$: die T_2 (Gd) liegt in dieser Verbindung bei 185 cm^{-1} [22].

Die Zuordnung der Einzelbande bei 209 cm^{-1} für $Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$ ist durch Vergleich mit dem Spektrum des entsprechenden Te - Perowskits ebenfalls möglich. Dort liegt die T_2 (In) mit 211 cm^{-1} bei etwa dem gleichen Wert wie für die W - Verbindung. Die Gitterschwingung des In verschiebt sich damit - wie auch bei den Na - Verbindungen - beim Übergang M^{VI} = Te nach W geringer als bei anderen B^{III} - Ionen (La, Nd, Sm und Gd).

T_3 - Bereich:

Die T_3 (Ba) ist stets als Einzelbande bei etwa 120 cm^{-1} (B^{III} = La, Nd, Sm, Gd, Y) bzw. 135 cm^{-1} (B^{III} = In, Sc) zu beobachten. Sie ist gegenüber den entsprechenden Te - Perowskiten um 10 - 15 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen verschoben.

2.3.2. Das System $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

ν_3 - Bereich:

Es wird eine unsymmetrische Dublettstruktur beobachtet, bei der die beiden Banden selbst noch einmal aufgespalten sind. Für die kleineren B^{III} - Ionen (Y, In und Sc) ist die Struk-

turierung der niederfrequenten Schwingung deutlich geringer. Die energiereichere Bandengruppe des Dubletts verschiebt sich mit abnehmendem B^{III} - Ionenradius nach höheren Energien. In der La - und Nd - Verbindung sind auf der energiereichen und - armen Flanke zwei zusätzliche Schultern zu erkennen (s. Tab. 18 und Abb. 9). Die energieärmere Bandengruppe des Dubletts zeigt von der La - zur In - Verbindung ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Eine Ausnahme stellt $Ba_2Na_{1/2}Sc_{1/2}WO_6$ dar; die niederfrequente Dublettkomponente ist nach kleineren Energien verschoben. Dies führt dazu, daß das Dublett in der Sc - Verbindung eine sehr starke Aufspaltung zeigt (s. Abb. 9).

Der Schwerpunkt im ν_3- Bereich liegt bei den schweren B^{III}-Ionen (La, Nd, Sm, Gd) bei ~ 610 cm^{-1} und bei den leichteren (Y, In und Sc) bei ~ 630 cm^{-1}. Gegenüber dem lagekonstanten Bandenschwerpunkt der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ (~ 635 cm^{-1}) ergibt sich eine Erniedrigung um 25 bzw. 5 cm^{-1}. Zu den entsprechenden Te - Perowskiten beträgt die Differenz 40 bzw. 2o cm^{-1}.

Wie in der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ werden bei höheren Wellenzahlen (750 - 900 cm^{-1}) Schultern beobachtet, die bei der In - und Sc - Verbindung besonders ausgeprägt sind. Nach einem Vergleich mit den Ramanspektren sind sie als ν_1 - Komponenten zuzuordnen; ihr Auftreten zeigt eine Durchbrechung des Alternativverbots an.

ν_4/T_2 - Bereich:

Für die Na - Perowskite mit den schweren B^{III} - Ionen (La, Nd, Sm, Gd) sind - im Gegensatz zu den entsprechenden Li - Verbindungen - die Gitterschwingungen T_2 (B^{III}) und T_2 (Na) sowohl voneinander als auch von der ν_4 getrennt beobachtbar. Die Erklärung hierfür liefert ein Vergleich mit den Daten der entsprechenden Te - Reihen, $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ (vgl. Tab. 14 und 15 bzw. Abb. 6 und 7). Auf Grund der gegenüber Li^+ größeren Masse von Na^+ verschiebt sich die T_2 (Na) im Vergleich zur T_2 (Li) nach etwas kleineren Frequenzen. Hiervon ist auch die T_2 (B^{III}) betroffen. Damit rücken die beiden T_2 - Gitterschwinungen von der ν_4 in den energieärmeren Bereich weg, sodaß sich die Kopplungsmöglichkeiten verschlechtern.

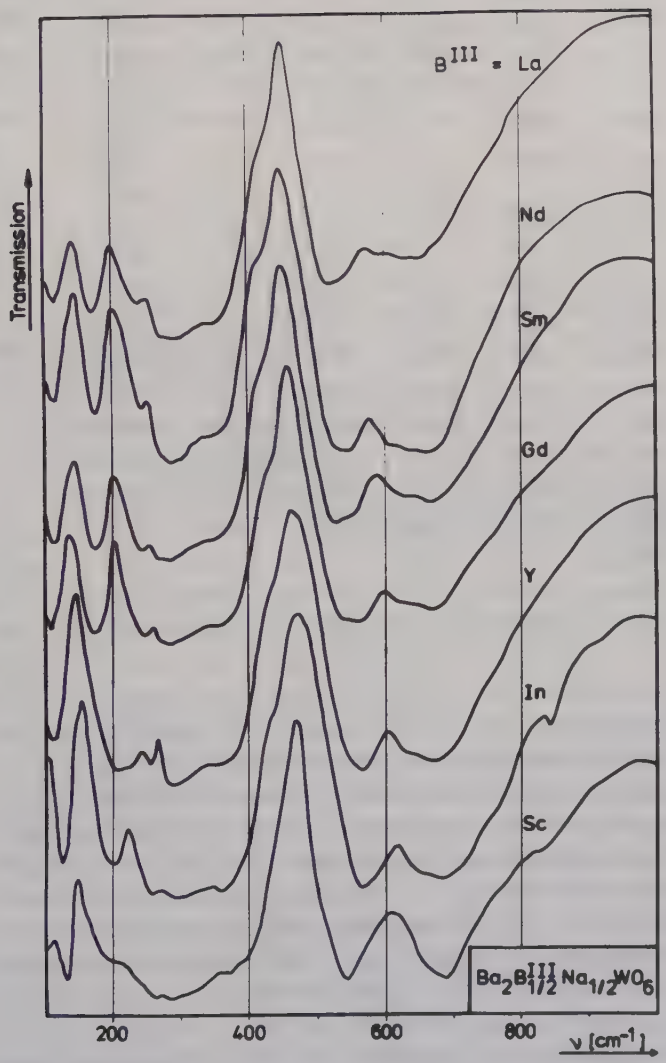


Abb. 9 IR / FIR - Spektren

Tab. 18 IR- und FIR - Spektren des Systems $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$
(Bandenlagen in cm^{-1})

La	Nd	Sm	Gd	Y	In	Sc	Zuordnung
116s	114s	114s	110s	112s	125s	130s	T_3
				205s		200s	
172s	175s	175s	174s	225s	200s	230s, sh	$T_2(B^{III})$
240s	245s	245s	245s	255s	258s	260s	$T_2(B^{I})$
270s						283s	
290s	288s	283s	283s	290s	295s		
298s						324s, sh	ν_4
352s	340s	350s	355s	355s	360s	372s	
	370s, sh		380s, sh	380s, sh		395s, sh	
422w, sh	420w, sh	421w, sh	430w, sh	435w, sh	438w, sh	450w, sh	
520s	525s, sh	530s	535s	540s, sh		505m, sh	
546s, sh	550s	560s, sh	565s	570s	567s	545s	
590s	605s, sh						ν_3
630s	630s	625s	625s, sh	630s, sh	645s, sh	655s, sh	
655s	660s	670s	670s	670s	685s	685s	
675s, sh	685s						
740w, sh		770w, sh	750w, sh	755w, sh	760w, sh	760w, sh	ν_1
860vw, sh	860vw, sh	860vw, sh	835vw, sh	860vw, sh	840m	840w, sh	

Für die Perowskite mit erniedrigter B^{III} - Masse (In, Y und Sc) werden durch die höherfrequenten T_2 (B^{III}) - Schwingungen die Bedingungen für Kopplungen günstiger. Für den Extremfall der Sc - Verbindung ist im ν_4/T_2 - Bereich allein eine breite Bande zu beobachten. Mit B^{III} = Y entsteht der Eindruck, daß die T_2 (Y) und die T_2 (Na) zwar miteinander koppeln, die ν_4 davon jedoch weniger oder gar nicht betroffen ist. Bei $Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$ ergibt sich bereits ein ähnliches Bild wie für die Perowskite mit den schweren B^{III}-Ionen (vgl. Abb. 9).

Wie ein Vergleich mit entsprechenden Te - Perowskiten zeigt, liegen die T_2 (B^{III}) - Frequenzen in den W - Verbindungen um $\sim$ 20 cm^{-1} niedriger; bei dem In - Perowskit fällt die Erniedrigung wie bei den Li - Reihen deutlich geringer aus.

Die T_2 (Na) behält dagegen ihre Lage beim Übergang Te^{VI} zu W^{VI} fast unverändert bei. Im ν_4-Bereich tritt eine Frequenzerhöhung des Schwerpunkts von 320 cm^{-1} bei den großen B^{III} - Ionen (La, Nd, Sm und Gd) nach 335 cm^{-1} beim Y - und In - Perowskit auf (z. Vgl.: Der Bandenschwerpunkt im ν_4 - Bereich liegt in der Reihe $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ bei allen Verbindungen bei $\sim$ 400 cm^{-1}).

T_3 - Bereich:

Die T_3 (Ba) verschiebt sich beim Übergang von der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ zu $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ in entsprechender Weise wie in den beiden Te - Systemen um 5 - 10 cm^{-1} nach kleineren Frequenzen. Im Gegensatz zu der entsprechenden Te - Reihe besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Frequenzlage und Gitterkonstante.

2.3.3. Ramanspektren aus den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ — und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ -

Die Ramanspektren von $Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$ lassen im ν_1 - Bereich zwei Banden erkennen, von denen die intensive bei gleicher Lage ($\sim$ 850 cm^{-1}) gefunden wird. Die schwächere Bande liegt bei niedrigeren Frequenzen und zeigt beim Übergang B^{III} = Sm zu In eine Verschiebung zu höherer Energie. In beiden Perowskiten wird die ν_5 und die T_1 je als Einzelbande beobachtet. Die In - Verbindung besitzt dabei die höheren Frequenzen.

In der Na - Reihe sind im ν_1 - Bereich für B^{III} = Sm, Gd und Y jeweils 2 Banden zu erkennen. Die frequenzhöhere intensive Bande ($\sim$ 855 cm^{-1}) liegt für B^{III} = In und Sc bei gleicher Lage. Sie erscheint in den Spektren der beiden letzteren als Singulett. Mit B^{III} = Sm, Gd und Y wird eine zweite frequenzärmere Schwingung mittlerer bis schwacher Intensität beobachtet; sie zeigt eine Verschiebung nach höheren Frequenzen bei abnehmendem B^{III} - Radius.

In allen Spektren der Na - Verbindungen treten die ν_5 und T_1 als Einzelbanden auf, die eine Frequenzerhöhung mit kleiner werdendem B^{III} - Ion erfahren.

Tab. 19 Ramanspektren (Bandenlagen in cm^{-1}, Werte gerundet)

	ν_1	ν_5	T_1
$Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$	850/750	420	125
$Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$	850/765	425	130
$Ba_2Na_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$	850/750	415	110
$Ba_2Na_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$	855/760	415	115
$Ba_2Na_{1/2}Y_{1/2}WO_6$	855/765	420	115
$Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$	855	415	120
$Ba_2Na_{1/2}Sc_{1/2}WO_6$	850	430	130

2.4. Die Systeme $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

In Abb. 10 bzw. 11 sind ausschnittsweise gemeinsam (s. exp. Angaben unter 6.3.) die IR - und FIR - Spektren einiger Verbindungen aus den Reihen $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ aufgezeichnet. Zum Vergleich wurden auch die Spektren von $Ba_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ bzw. $Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ und $BaNdLiWO_6$ [+)] aufgenommen. Von einer Tabellierung der Bandenlagen wurde abgesehen, da die Banden zum größten Teil sehr verbreitert sind.

2.4.1. Das System $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

ν_3 - Bereich:

Im Gebiet der asymmetrischen Valenzschwingungen lässt sich eine breite Bande mit einem Schwerpunkt bei ca. 675 cm^{-1} beobachten. Dieser verschiebt sich somit gegenüber den entsprechenden Ba - Verbindungen um $\sim$ 40 cm^{-1} nach höheren Frequenzen. Im In - Perowskit zeigt das ν_3 - Gebiet - im Gegensatz zu den übrigen Spektren - die geringste Breite.

+)

Die Darstellung von $BaNdLiWO_6$ erfolgte, indem $BaCO_3$, Nd_2O_3, Li_2CO_3 und WO_3 im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und das innige Gemisch 10 h bei 1000 °C an Luft erhitzt wurde. Zur vollständigen Umsetzung war es nötig die Verbindung 30 min bei 1300 °C zu glühen. Vor der Behandlung bei 1300 °C wurden 5 - 10 % Li_2CO_3 zugesetzt. Auf der Zählrohraufnahme zeigt sich das Linienmuster eines 1 : 1 geordneten Perowskits mit a = 8,04$_5$ Å.

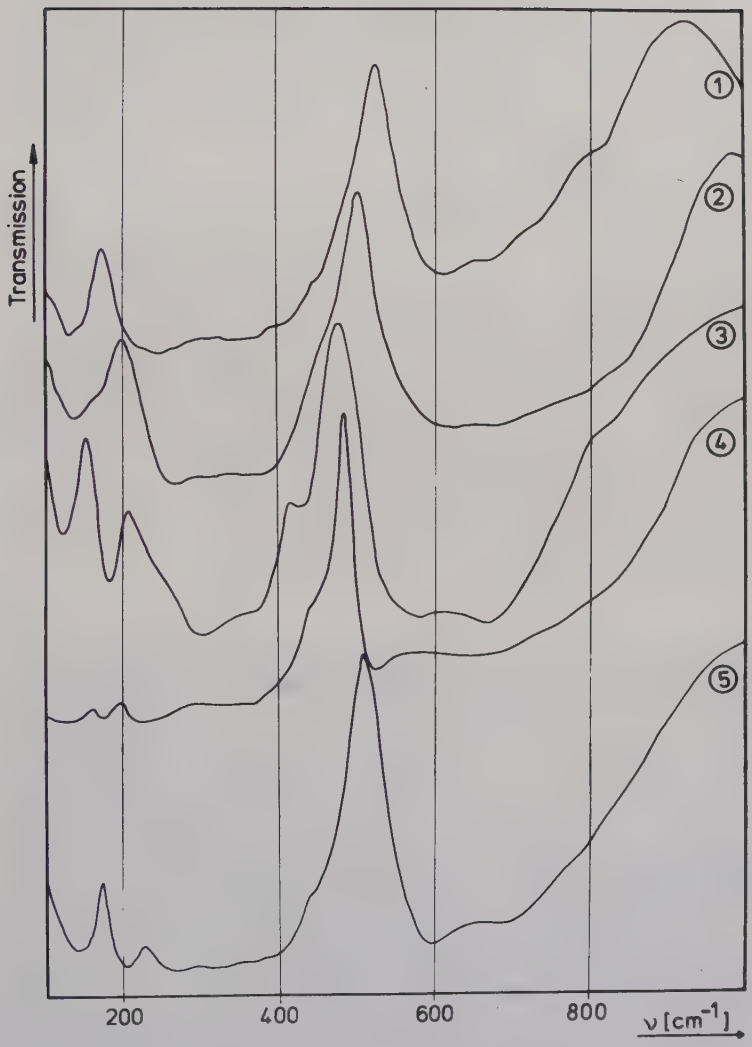


Abb. 10 IR / FIR - Spektren von ① $\langle BaNd\rangle(Li)WO_6$, ② $\langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2}\rangle(Li_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$, ③ $\langle Ba_2\rangle(Li_{1/2}Nd_{1/2})WO_6$, ④ TT - $\langle Sr_2\rangle Li_{1/2}Gd_{1/2})WO_6$ und ⑤ $\langle Sr_2\rangle Li_{1/2}In_{1/2})WO_6$

Im energiereichen Gebiet sind bei ca. 790 bzw. 850 cm^{-1} ein bis zwei schwache Schultern zu erkennen, die in entsprechender Weise wie für die Ba - Verbindungen (s. unter 2.3.1. und 2.3.2.) als ν_1 - Komponenten zugeordnet werden. Ihr Auftreten im IR zeigt eine Durchbrechung des Alternativverbots an.

$\nu_4/T_2/T_3$ - Bereich:

Zur Interpretation des FIR - Spektrums von HT - $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ werden zum Vergleich die FIR - Spektren von $Ba_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ und $BaNdLiWO_6$ sowie die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen herangezogen. Die Intensitätsberechnungen (s. unter 1.2.2.6.) ergaben für HT - $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ einen Platztausch zwischen Sr und Nd, während bei den Ba - Perowskiten die für geordnete Perowskite übliche Verteilung vorliegt:

$$\begin{array}{ccc} \langle A_2 \rangle & (B) & MO_6 \\ \langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2} \rangle & (Li_{1/2}Sr_{1/2}) & WO_6 \\ \langle Ba_2 \rangle & (Li_{1/2}Nd_{1/2}) & WO_6 \\ \langle BaNd \rangle & (Li) & WO_6 \end{array}$$

Das FIR - Spektrum von HT - $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ steht mit diesen Resultaten in guter Übereinstimmung. Im Gegensatz zur entsprechenden Ba - Verbindung fehlt die für Nd^{3+} in der Koordinationszahl 6 charakteristische T_2 (Nd), die bei vergleichbaren Frequenzen wie in $Ba_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ zu erwarten wäre (T_2 (Nd) = 184 cm^{-1}). Statt dessen wird im T_3 - Bereich eine breite Bande bei $\sim$140 cm^{-1} beobachtet, die durch eine Überlagerung bzw. von einer Kopplung der T_3 (Sr) und T_3 (Nd) herrührt. Die für Sr^{2+} in B charakteristische T_2 (Sr) ist in einem ähnlichen Frequenzgebiet wie die T_2 (Ca) = 270 cm^{-1} [20,22,23] bzw. T_2 (Cd) = 180 cm^{-1} [20,24] in Ba_2CaWO_6 und Ba_2CdWO_6 zu erwarten. Sie liegt damit bereits im gleichen Bereich wie die T_2 (Y). Ebenso wie für die Ba - Perowskite mit den leichteren B^{III} - Ionen (s. unter 2.3.1. und 2.3.2.) fallen die T_2 - Schwingungen sowie die ν_4 in ein so ähnliches Frequenzgebiet, daß im ν_4/T_2 - Bereich eine breite Bande resultiert. Einen weiteren Beweis für die Kationenverteilung über

die A - und B - Plätze in HT - $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ liefert ein Vergleich mit dem FIR - Spektrum von $BaNdLiWO_6$. Wie auf Grund der Kationenverteilung bei $BaNdLiWO_6$ zu erwarten ist, zeigen beide Spektren im T_3 - Bereich eine große Ähnlichkeit: es ist eine breite Bande zu erkennen, die für $BaNdLiWO_6$ in entsprechender Weise wie für HT - $Sr_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ durch Überlagerung bzw. Kopplung der T_3 (Ba) und T_3 (Nd) zustande kommt. Im ν_4/T_2 - Bereich tritt bei $BaNdLiWO_6$ ebenfalls eine breite Bande auf, die das Resultat einer Kopplung der T_2 (Li) mit der ν_4 ist.

Die beiden Verbindungen TT - $Sr_2Li_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$ besitzen nach den röntgenographischen Untersuchungen (s. 1.2.2.6.) die für geordnete Perowskite übliche Verteilung: A = $\langle Sr \rangle$; B = ($Li_{1/2}Gd_{1/2}$) bzw. B = ($Li_{1/2}In_{1/2}$).

Dies wird durch die FIR - Spektren bestätigt. Im ν_4/T_2 - Bereich lässt sich die T_2 (B^{III}) getrennt von einer breiten Bande beobachten, die durch Kopplung der T_2 (Li^+) mit der frequenzähnlichen ν_4 zustande kommt. Die T_2 (Gd^{3+}) = 180 cm^{-1} und T_2 (In^{3+}) = 205 cm^{-1} besitzen nahezu die gleichen Frequenzen wie in den entsprechenden Ba - Verbindungen.

Die T_3 (Sr) wird als verbreiterte Bande bei ~135 cm^{-1} beobachtet. In Sr_2CdWO_6 erscheint die T_3 (Sr) mit 129 cm^{-1} in einem ähnlichen Frequenzbereich [24].

2.4.2. Das System $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

ν_3 - Bereich:

Im ν_3 - Gebiet ist in den Verbindungen $Sr_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ eine sehr breite, wenig strukturierte Bande zu beobachten. Der Schwerpunkt liegt bei ca. 675 cm^{-1}. Bei den Perowskiten mit den kleineren B^{III} - Ionen (Sm, Y und In) lässt sich ein unsymmetrisches Dublett erkennen, bei dem die beiden Banden selbst noch einmal eine Strukturierung zeigen. Bei der In - Verbindung ist diese jedoch deutlich geringer bei gleichzeitiger Verringerung der Halbwertsbreite. Der Schwerpunkt hat sich nach 650 cm^{-1} verschoben.

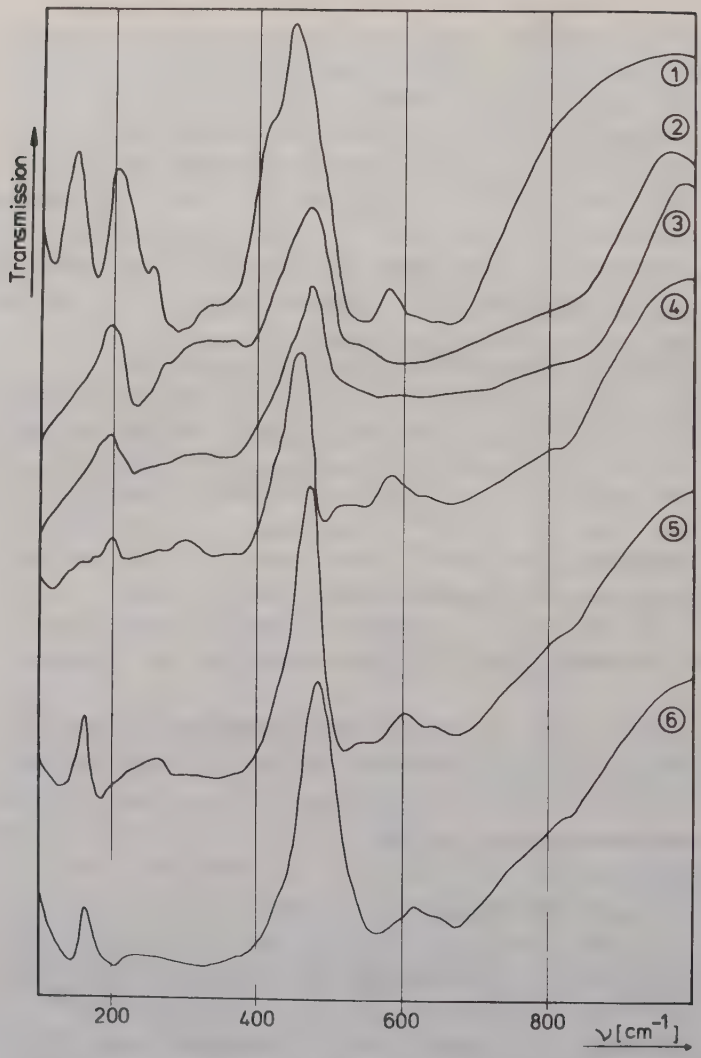


Abb. 11 IR / FIR - Spektren von ① $\langle Ba_2 \rangle (Na_{1/2}Nd_{1/2})WO_6$, ② $\langle Sr_{1\ 1/2}La_{1/2} \rangle (Na_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$, ③ $\langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2} \rangle (Na_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$, ④ $\langle Sr_2 \rangle (Na_{1/2}Sm_{1/2})WO_6$, ⑤ $\langle Sr_2 \rangle (Na_{1/2}Y_{1/2})WO_6$ und ⑥ $\langle Sr_2 \rangle (Na_{1/2}In_{1/2})WO_6$

Bei allen Verbindungen ist im kurzwelligen Bereich der ν_3 eine Schwingung zu erkennen, die - entsprechend wie bei den Ba - Verbindungen (s. unter 2.3.1. und 2.3.2.) - als ν_1 zugeordnet wird und eine Durchbrechung des Alternativverbots anzeigt.

$\underline{\nu_4/T_2/T_3}$ - Bereich:

Zur Interpretation der FIR - Spektren müssen die röntgenographischen Untersuchungen herangezogen werden. Danach zeigen die Verbindungen $Sr_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ - wie in den entsprechenden Li - Perowskiten - einen Platztausch zwischen Sr und La bzw. Nd: $\langle Sr_{1\ 1/2}La_{1/2}\rangle(Na_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ bzw. $\langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2}\rangle(Na_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$. Bei den übrigen Vertretern der Reihe wird die für geordnete Perowskite übliche Verteilung vorgefunden: $\langle Sr_2\rangle(Na_{1/2}B^{III}_{1/2})WO_6$.

Die FIR - Spektren stehen damit in Übereinstimmung. Bei den Verbindungen mit B^{III} = La bzw. Nd fehlt die T_2 (B^{III}), die wie bei den entsprechenden Ba - Perowskiten bei vergleichbaren Frequenzen (T_2 (La) = 172 cm^{-1}; T_2 (Nd) = 175 cm^{-1}) zu erwarten wäre (vgl. $Sr_2Na_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$ in Abb. 11). Unterhalb dieses Frequenzbereichs lässt sich der Beginn einer breiten Bande erkennen, die durch Kopplung bzw. Überlagerung der T_3 (Sr) und T_3 (B^{III}) zustande kommt. Die für Sr in B charakteristische T_2 (Sr) wäre zwischen 270 cm^{-1} und 180 cm^{-1} zu erwarten (s. auch Reihe $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$). Es resultiert daher bei B^{III} = La und Nd im ν_4/T_2 - Bereich eine breite Bande, die durch Kopplung bzw. Überlagerung der T_2 - Schwingungen und der ν_4 gebildet wird.

Bei dem Perowskit $Sr_2Na_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$, der die übliche geordnete Verteilung - $\langle Sr_2\rangle(Na_{1/2}Sm_{1/2})WO_6$ - besitzt, ist im FIR - Bereich bei ~180 cm^{-1} eine schwach strukturierte Bande zu erkennen; sie ist als T_2 (Sm) anzusehen, wie ein Vergleich mit $Ba_2Na_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$ (T_2 (Sm) = 175 cm^{-1}) zeigt. Die T_2 (Sm) ist von der energieärmsten Gitterschwingung T_3 (Sr) - mit Schwerpunkt bei 130 cm^{-1} - nur unvollständig getrennt. Kopplungen zwischen der T_2 (Sm) und der T_3 (Sr) sind wegen der Verbreiterung beider Banden nicht auszuschließen.

In den Verbindungen $Sr_2Na_{1/2}Y_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$ ist im FIR - Spektrum nur eine Trennung der energieärmsten Gitterschwingung T_3 vom ν_4/T_2 - Bereich zu sehen; die T_3 liegt bei $\sim$ 135 cm^{-1}. Die Gitterschwingungen T_2 (B^{III}), T_2 (Na^+) sowie die ν_4 sind für B^{III} = Y und In eng benachbart, sodaß es zu Kopplungen kommt und daraus eine breite Bande resultiert, bei der trotz Strukturierung keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden kann.

2.5. Das System $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$

In dieser Reihe liegen nur Messungen aus dem IR - Bereich zwischen 4000 - 250 cm^{-1} vor. Die Interpretation beschränkt sich daher auf das ν_3 - Gebiet. Die Spektren von $Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ können den Abb. 9 bzw. 11 entnommen werden. Die anderen Verbindungen zeigen im ν_3 - Bereich einen sehr ähnlichen Verlauf. Auf eine Tabellierung der Bandenlagen wurde verzichtet.

ν_3 - Bereich:

Im Gebiet der ν_3 wird bei allen Verbindungen dieser Reihe eine sehr breite, wenig strukturierte Bande zwischen $\sim$500 und $\sim$800 cm^{-1} beobachtet. Auf der energiereichen Seite bei $\sim$ 870 cm^{-1} wird eine zusätzliche Absorption beobachtet, die - wie unter 2.3.2. und 2.4.2. - als ν_1 zugeordnet wird und eine Durchbrechung des Alternativverbots anzeigt. Bei den Ca - haltigen Verbindungen (A = $Sr_{1\ 1/2}Ca_{1/2}$ und SrCa) ist diese Schulter kräftig ausgeprägt.

Die Ähnlichkeit der Spektren zeigt, daß die Substitution in A nahezu ohne Einfluß auf das Gebiet der asymmetrischen Valenzschwingungen der MO_6 - Oktaeder ist.

2.6. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$

Die IR - und FIR - Spektren sind ausschnittsweise gemeinsam (s. hierzu exp. Angaben unter 6.3.) in den Abb. 12, 13 bzw. 14, 15 dargestellt. Die Bandenlagen finden sich in den Tab. 20 bzw. 21.

2.6.1. Das System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$

Die röntgenographischen Untersuchungen (s. 1.3.2.1.) im System $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ zeigten für B^{III} = Y und In keine Polymorphie. Mit B^{III} = Nd, Sm, Gd sind schwach monoklin deformierte HT - und TT - Modifikationen beständig, wobei bei der Gd - Verbindung die Umwandlung HT⟶TT unvollständig blieb. Der Lanthan - Perowskit ist ebenfalls polymorph, im Gegensatz zu den Verbindungen mit B^{III} = Nd, Sm, Gd kristallisiert die HT - Form kubisch, während die TT - Modifikation eine wesentlich stärker monoklin verzerrte und außerdem vergrößerte Elementarzelle besitzt. Ein Vergleich der Schwingungsspektren ergibt für die HT - und TT - Formen von $Ba_2Li_{1/2}Nd_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$ nur geringfügige Unterschiede (s. Abb. 13 und Tab. 20), während sich diejenigen der beiden Modifikationen von $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}UO_6$ deutlich unterscheiden (s. Abb. 13 und Tab. 20).

ν_3 - Bereich:

Im Gebiet der ν_3 wird eine breite, strukturierte Bande vorgefunden, deren Schwerpunkt sich mit abnehmendem B^{III} - Ionenradius von 530 cm^{-1} (La (HT)) nach 590 cm^{-1} (In) verschiebt. Gegenüber den entsprechenden W - Verbindungen liegt er bei um 95 cm^{-1} (La) - 45 cm^{-1} (In) erniedrigten Frequenzen. Die geringste Halbwertsbreite wird bei $Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}UO_6$ und HT - $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}UO_6$ beobachtet. Der Übergang von letzterer in die TT - Modifikation ist mit einer Bandenverbreiterung im ν_3 - Bereich verknüpft.

Für B^{III} = La, Nd, Sm, Gd und Y zeigt der ν_3- Bereich eine beginnende Aufspaltung zu einem unsymmetrischen Dublett, dessen beide Banden nochmals strukturiert sind (s. Abb. 12, 13).

Im energiereichen Gebiet ist bei ~740 cm^{-1} eine schwache Schulter zu erkennen, die als ν_1 zugeordnet wird. Ihr Auftreten im IR ist bedingt von einer Durchbrechung des Alternativverbots.

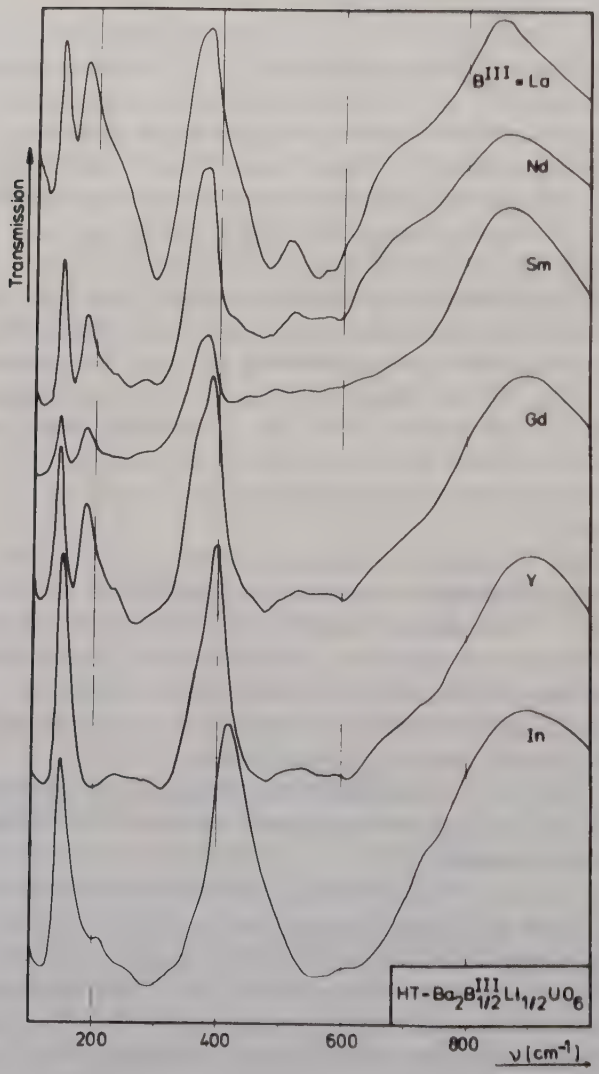


Abb. 12 IR / FIR - Spektren

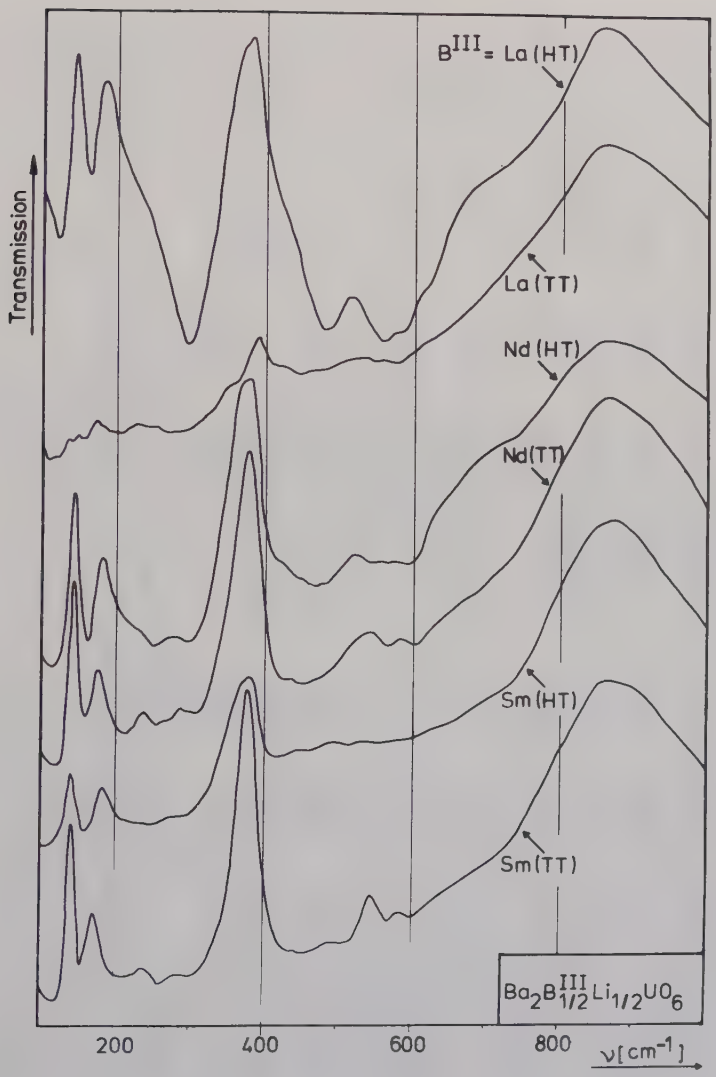


Abb. 13 IR / FIR - Spektren

Tab. 20 IR - und FIR - Spektren des Systems $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ (Bandenlagen in cm^{-1})

La (HT)	La (TT)	Nd (HT)	Nd (TT)	Sm (HT)	Sm (TT)	Gd (HT)	Y	In	Zuordnung
116s	**115s**	**114s**	**116s**	**110s**	**114s**	**115s**	**118s**	**114s**	T_3
	140s								
162m	158s	164s	160s	160s	156s	164s	200s	200s	$T_2(B^{III})$
220m,sh	205s	215s,sh	212s	210s,sh	210s	229s,sh		236s,sh	
					228s,sh				
		252s	255s	250s	262s	266s	275s,sh	288s	$T_2(B^I)$
	275s		272s,sh						
296s		300s	307s	290s,sh	305s	300s,sh	310s	313s,sh	+
	330s,sh		342m,sh	325s,sh	343s,sh	320s,sh		336s,sh	ν_4
373vw,sh	355s,sh					374vw,sh	380vw,sh	378m,sh	
402m,sh	415s,sh	414s,sh	424s	420s	432s,sh	440s,sh	430m,sh		
438s,sh	**444s**								
480s	480s	470s	453s	464s	454s	474s	480s	483m,sh	
515s			**520s,sh**	**508s**	**512s**			555s	ν_3
558s	550s	540s	565s	558s	570s	550s	570s	580s	
586s,sh	575s	593s	602s	594s	602s	604s	610s	625s	
620s,sh				630s,sh					
	680m,sh		680m,sh	685m,sh	670w,sh		680m,sh	665m,sh	
720w,sh	730w,sh	735w,sh	735w,sh	730w,sh	730	735w,sh	745w,sh	750w,sh	ν_1

ν_4/T_2 - Bereich:

In der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ lassen sich 2 Gruppen unterscheiden. Bei den Perowskiten mit den schweren dreiwertigen Ionen (B^{III} = Nd, Sm, Gd und HT - $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}UO_6$) ist eine Trennung in eine Gitterschwingung bei $\sim$160 cm^{-1} und eine breitere höherfrequente Bande zu beobachten (s. Abb 12, 13). Die Zuordnung der Einzelbande als T_2 (B^{III}) kann durch Vergleich mit der Lage der T_2 (Gd) = 165 cm^{-1} in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ [25] vorgenommen werden. Im Vergleich zu den entsprechenden W^{VI} - Perowskiten (s. unter 2.3.1.) ist die T_2 (B^{III}) um etwa 20 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Bei der breiten Bande muss offen bleiben, ob diese durch eine Kopplung zwischen der T_2 (Li) und der ν_4 oder durch deren Überlagerung zustande kommt. Beide Schwingungen fallen - wie auch in den entsprechenden W - Perowskiten (s. unter 2.3.1.) bei Berücksichtigung einer Frequenzverschiebung beim Übergang vom W zum U - in einen ähnlichen Frequenzbereich. Bei einer Überlagerung von T_2 (Li) und ν_4 wäre die Schulter bzw. Bande bei $\sim$ 215 cm^{-1} als T_2 (Li) zuzuordnen. Für diese Möglichkeit spricht das Spektrum von HT - $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}UO_6$. Die ν_4 ist als symmetrische relativ schlanke Bande auszumachen, die auf der energiearmen Seite eine ausgeprägte Schulter - die T_2 (Li) - bei 220 cm^{-1} aufweist.

Das Spektrum von TT - $Ba_2Li_{1/2}La_{1/2}UO_6$ zeigt im T_2 (B^{III}) - Bereich eine Doppelbande bei 140 und 160 cm^{-1}, die durch zwei unterschiedliche La - Positionen erklärbar wäre. Im ν_4/T_2 (Li) - Bereich ähnelt dieses Spektrums den anderen mit großen B^{III} - Ionen; es ist damit eine starke Verbreiterung beim Übergang HT nach TT eingetreten.

Bei der Gruppe mit B^{III} = Y und In lässt sich im ν_4/T_2 - Bereich nur eine breite Bandengruppe erkennen. Wegen der kleineren B^{III} - Masse rückt die T_2 (B^{III}) in den Bereich der T_2 (Li) und der ν_4 und es resultiert nur eine breite Bande, die durch Kopplung bzw. Überlagerung der T_2 - Gitterschwingungen mit der ν_4 zustande kommt.

T_3 - Bereich:

Die T_3 (Ba) ist als Einzelbande bei ~115 cm^{-1} zu beobachten. Sie liegt damit gegenüber den entsprechenden W - Verbindungen (s. 2.3.1.) um 5 cm^{-1} bei niedrigeren Frequenzen. Beim In - Perowskit beträgt die Änderung sogar ~ 20 cm^{-1}.

2.6.2. Das System $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$

Nach den röntgenographischen Untersuchungen (s. 1.3.2.2.) wurden bei den großen B^{III} - Ionen (B^{III} = La, Nd und Sm) neben den HT - auch TT - Formen erhalten. Im Gegensatz zu den polymorphen Li - Verbindungen unterscheiden sich die Schwingungsspektren beider Modifikationen stets. Die Unterschiede werden für die einzelnen Bereiche abgehandelt. Ist die Gittersymmetrie unabhängig von den Abkühlbedingungen (B^{III} = Gd, Y und In), so stimmen die Schwingungsspektren der abgeschreckten und langsam abgekühlten Präparate überein.

ν_3 - Bereich:

In den Spektren der Perowskite mit B^{III} = Gd, Y, In sowie bei denjenigen der HT - Formen mit B^{III} = La, Nd, Sm wird eine breite, stark strukturierte Bande vorgefunden, deren Schwerpunkt sich von 530 cm^{-1} (La) nach 590 cm^{-1} (In) verschiebt. Er liegt damit bei ähnlichen Frequenzen wie in der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ (s. unter 2.6.1.). Allein in der In - Verbindung hat die Halbwertsbreite geringfügig abgenommen.

In den Spektren der TT - Formen mit B^{III} = La, Nd und Sm sind bei gleichbleibenden Bandenlagen Unterschiede in den Intensitäten zu erkennen. Die Schwingung mittlerer Energie (530 - 540 cm^{-1}) hat sehr stark an Intensität verloren (s. Abb. 15).

Im energiereichen Gebiet ist in allen Spektren bei 700 - 750 cm^{-1} eine schwache Schulter zu beobachten, die als ν_1 zugeordnet wird. Ihr Auftreten im IR zeigt eine Durchbrechung des Alternativverbots an.

ν_4/T_2 - Bereich:

In den Spektren sind für die Na - Perowskite mit den schweren B^{III} - Ionen (HT - Formen mit B^{III} = La, Nd, Sm sowie $Ba_2Na_{1/2}Gd_{1/2}UO_6$) die Gitterschwingungen T_2 (B^{III}) und

T_2 (Na) sowohl voneinander als auch von der ν_4 getrennt beobachtbar. Wie in der Reihe $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ (s. 2.6.1.) kann die Schwingung bei ~ 160 cm^{-1} als T_2 (B^{III}) zugeordnet werden. Die T_2 (La) besitzt dazu noch eine Schulter bei 180 cm^{-1}. Zur Deutung könnten zwei verschiedene La - Positionen angenommen werden. Die T_2 (Na) tritt in diesen Verbindungen als Bande bei 210 cm^{-1} auf, die im energiearmen bei 195 - 200 cm^{-1} noch eine Schulter besitzt. Wie bei der T_2 (La) liessen sich zur Erklärung auch hier zwei verschiedene Na - Positionen anführen. Gegenüber entsprechenden W - Verbindungen zeigen die U^{VI} - Perowskite für die T_2 (B^{III}) eine Frequenzerniedrigung um ~ 15 cm^{-1} und für die T_2 (Na) um ~ 30 cm^{-1}.

Die asymmetrischen Deformationsschwingungen werden für die HT - Formen mit B^{III} = La, Nd, Sm sowie für $Ba_2Na_{1/2}Gd_{1/2}UO_6$ als strukturierte Bande mit einem Schwerpunkt bei 275 cm^{-1} beobachtet.

In den Spektren der TT - Modifikationen mit B^{III} = La, Nd, Sm sind im T_2 - Bereich deutliche Unterschiede zu erkennen, während die asymmetrischen Deformationsschwingungen gegenüber den HT - Spektren praktisch keine Abweichungen zeigen. Im Gebiet der T_2 (B^{III}) und T_2 (Na) sind neben Intensitätsveränderungen insbesondere Bandenaufspaltungen zu beobachten (s. Abb. 15). Letzteres deutet auf weitere Differenzierungen in der Umgebung der B^{III}- und Na^{I} - Ionen hin.

Für die Perowskite mit geringerer B^{III} - Masse (Y und In) führen die höheren T_2 (B^{III}) - Frequenzen zu Kopplungen bzw. Überlagerungen zwischen der T_2 (B^{III}), T_2 (Na) und der ν_4. In der Y - Verbindung resultiert nur eine breite, wenig aufgelöste Bande. Für den Perowskit mit dem schwereren In^{III} zeigt das Spektrum bereits ein ähnliches Bild wie für die Verbindungen mit B^{III} = La, Nd, Sm, Gd (vgl. Abb. 14). Hier könnte eine Zuordnung der Bande bei 188 cm^{-1} als T_2 (In) und der bei 231 cm^{-1} als T_2 (Na) in Betracht gezogen werden. Die so gegenüber $Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$ erhaltenen Frequenzerniedrigungen um 12 cm^{-1} (T_2 (In)) bzw. 27 cm^{-1} (T_2 (Na)) liegen im gleichen Bereich wie bei B^{III} = La, Nd, Sm und Gd.

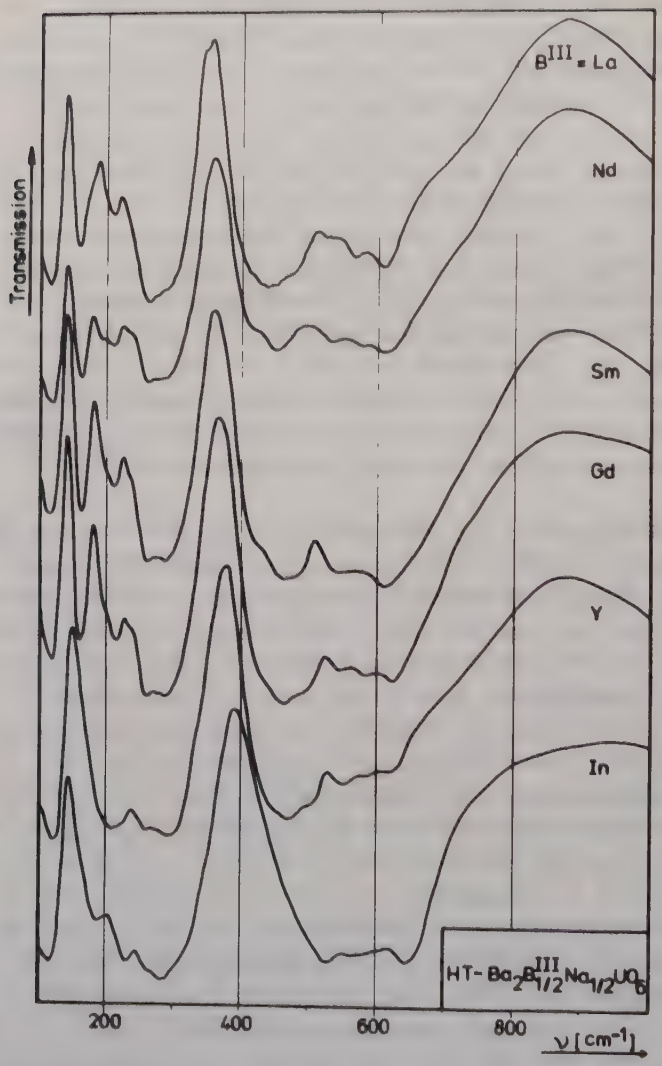


Abb. 14 IR / FIR - Spektren

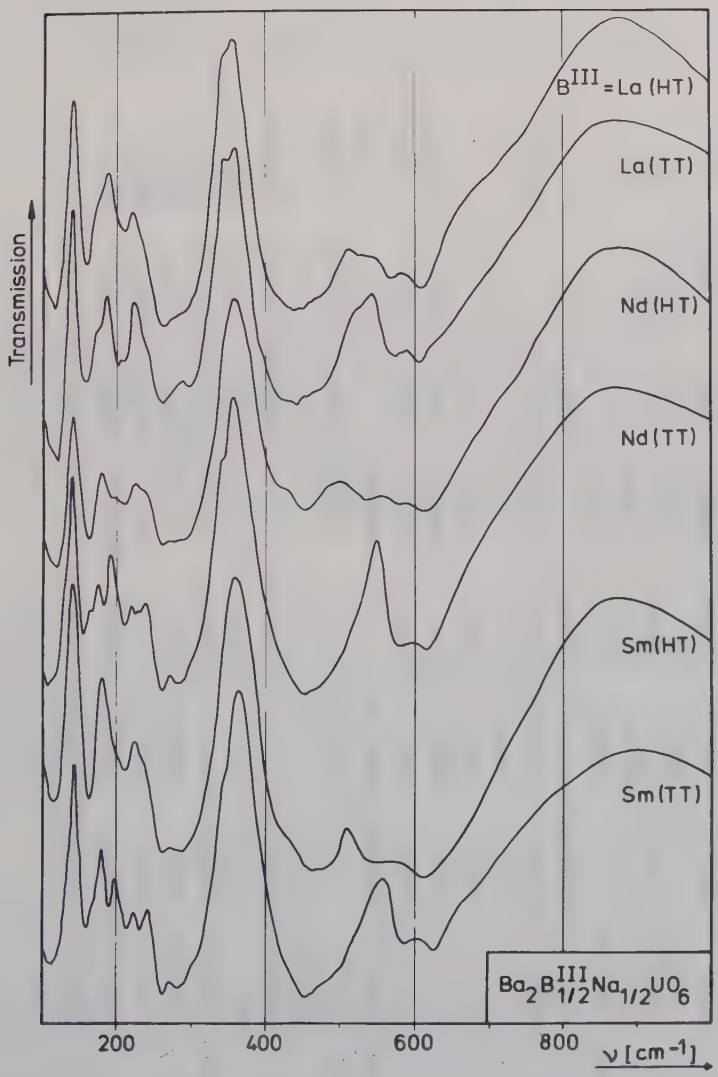


Abb. 15 IR / FIR - Spektren

Tab. 21 IR - und FIR - Spektren des Systems $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ (Bandenlagen in cm^{-1})

La (HT)	La (TT)	Nd (HT)	Nd (TT)	Sm (HT)	Sm (TT)	Gd	Y	In	Zuordnung
116s	116s	116s	112s	115m-s	112s	115s	118s	114s	T_3
160m-s	160s	164s	156m-s 168m-s	165m-s	158m-s 169m,sh	163m-s	210s	188m	$T_2(B^{III})$
180m,sh	178m,sh		184m-s		190m				
198m,sh	202s	194s,sh		198m,sh		198m,sh	b		
210m	210s	212s	213m-s 226m-s	212m	214m-s	216m-s		231s	$T_2(B^{I})$
	240m,sh	233s,sh	234m-s	234m,sh	231m-s	236m,sh			
263s	262s	262s	262s	262s	262s	260s	260s	262s,sh	
		280s	285s	290s	284s	290s	296s	285s	
295s,sh	296s	292s,sh	306s,sh		306s,sh			312s,sh	ν_4
348vw,sh	350vw		346w,sh		346w,sh	348w,sh	340w,sh	351w,sh	
	393m,sh								
	420s,sh	420s,sh		420s,sh	426s,sh	432s,sh	440s,sh	434w,sh	
438s	442s	453s	450s	460s	452s	465s	471s	488m,sh	
480s,sh	480s,sh	480s,sh	490s,sh	490s,sh	490s,sh	498s,sh	504s,sh	530s	
530s	526m,sh	530s	530m,sh	545s	545m,sh	549s	554s	575s	ν_3
568s	570s	574s	580s		586s	587s	588s	605s	
610s	606s	608s	617s	613s	624s	626s	624s	650s	
735w,sh	735w,sh	730 w,sh	730w,sh	730w,sh	730w,sh	745w,sh	750w,sh	735w,sh	ν_1

T_3 - Bereich:

In allen FIR - Spektren ist die T_3 (Ba) unabhängig vom B^{III} - Ionenradius im Bereich um 115 cm^{-1} zu erkennen.

2.7. Berechnung von Kraftkonstanten, M-O - Abständen und Bindungsgraden

2.7.1. Kraftkonstanten F_{11} - F_{55}, f_{MO}, $f_{MO/MO}$ und $f'_{MO/MO}$

Die Symmetriekraftkonstanten F_{11} - F_{55}, die Valenzkraftkonstanten f_{MO} sowie deren Kopplungsglieder $f_{MO/MO}$ und $f'_{MO/MO}$ wurden für die MO_6 - Oktaeder unter der Annahme der Symmetrie O_h mit einem Programm von A. Fadini[+)] in drei Schritten berechnet.

1. Schritt: Berechnung der Symmetriekraftkonstanten F_{zz} nach:

$$F_{zz} = \lambda_z / G_{zz} \qquad [\ 26;\ \text{Seite } 19\ ]$$

mit $$\lambda_z = c \cdot \nu_z^2 \qquad [\ 26;\ \text{S. } 21\ ]$$

(Umrechnungsfaktor $c = 5{,}89146\ 10^{-7}$, ν_z: beobachtete Frequenz, G_{zz}: Diagonalelemente der inversen Matrix der kinetischen Energie [26; S. 255]).

Die Gleichungen für die Symmetriekraftkonstanten F_{11} - F_{66} lauten somit:

$$F_{11} = c \cdot \nu_1^2 / \mu_O \qquad (1)$$

$$F_{22} = c \cdot \nu_2^2 / \mu_O \qquad (2)$$

$$F_{33,entk.} = c \cdot \nu_3^2 / (\mu_O + 2\mu_M) \qquad (3)$$

$$F_{44,entk.} = c \cdot \nu_4^2 / 2 \cdot r_{MO}^{-2} (\mu_O + 4\mu_M) \qquad (4)$$

$$F_{55} = c \cdot \nu_5^2 / 4 \cdot r_{MO}^{-2} \mu_O \qquad (5)$$

$$F_{66} = c \cdot \nu_6^2 / 2 \cdot r_{MO}^{-2} \mu_O \qquad (6)$$

[+)] Herrn Dr. A. Fadini danke ich für die Erlaubnis zur Benützung der Rechenprogramme und ihrer Wiedergabe im Programmanhang (S. 139).

Dabei entsprechen die $F_{33,entk.}$ und $F_{44,entk.}$ der Entkopplungslösung, einer Näherung, die eine mögliche Kopplung der Schwingungen gleicher Rasse ($\nu_3(T_{1u})$, $\nu_4(T_{1u})$) nicht berücksichtigt und dem harmonischen Oszillator entspricht.

2. Schritt: Lösung des Eigenwertproblems für die Rasse T_{1u} (Ordnung n = 2) mit dem Verfahren der nächsten Lösung [26; S. 104].

Für die Berechnung der Symmetriekraftkonstanten F_{33} und F_{44} sowie für F_{34} wird die Entkopplungslösung $F_{33,entk.}$ und $F_{44,entk.}$ (s. Gleichung (3) und (4)) als Ausgangsbasis verwendet.

3. Schritt: Berechnung der Valenzkraftkonstanten f_{MO} und ihrer Kopplungsglieder $f_{MO/MO}$ und $f'_{MO/MO}$ für innere Koordinaten nach:

$$f_{MO} = 1/6 \cdot \left[F_{11}(A_{1g}) + 2\, F_{22}(E_g) + 3\, F_{33}(T_{1u}) \right] \quad (7)$$

$$f_{MO/MO} = 1/6 \cdot \left[F_{11}(A_{1g}) - F_{22}(E_g) \right] \quad (8)$$

$$f'_{MO/MO} = f_{MO} - F_{33}(T_{1u}) \quad (9)$$

Diese Gleichungen ergeben sich aus den unter [26; S. 255] angeführten Ausdrücke für F_{11}, F_{22} und F_{33}:

$$F_{11} = f_{MO} + 4\, f_{MO/MO} + f'_{MO/MO} \quad (10)$$

$$F_{22} = f_{MO} - 2\, f_{MO/MO} + f'_{MO/MO} \quad (11)$$

$$F_{33} = f_{MO} - f'_{MO/MO} \quad (12)$$

Für die Te^{VI}-Verbindungen $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ können f_{TeO}, $f_{TeO/TeO}$ und $f'_{TeO/TeO}$ - wie oben beschrieben - bestimmt werden. In den entsprechenden W^{VI} - Perowskiten ist die ν_2 nicht beobachtbar, sodaß eine Berechnung von f_{WO} nur bei Gleichsetzung von F_{22} und F_{33} möglich ist. Hieraus folgt $f_{WO/WO} = f'_{WO/WO}$. Ein Vergleich der jeweiligen Werte für $f_{TeO/TeO}$ und $f'_{TeO/TeO}$ zeigt, daß Gleichsetzung beider Kopplungsglieder eine brauchbare Näherung darstellt.

Für die Berechnung von F_{44} und F_{55} ist die Kenntnis der M-O - Abstände erforderlich. Es wurden folgende Werte verwendet: r_{TeO} = 1,90 Å und r_{WO} = 1,91 Å. Nach den Ausdrücken von F_{11} - F_{55} (Gleichungen (1) - (5)) sind F_{11} und F_{22} von r_{MO} unabhängig, während für F_{33} über die schwache Kopplung (s. die kleinen Werte der F_{34} in Tab. 22) mit der von r_{MO} abhängigen F_{44} eine geringfügige Abhängigkeit vom M-O - Abstand resultiert. Wegen der Kleinheit dieser Kopplung kann die F_{33} jedoch ebenfalls als praktisch unabhängig vom r_{MO} betrachtet werden. Dieses Resultat ist für die Bestimmung der M-O - Abstände aus den Valenzkraftkonstanten (s. unter 2.7.2.) von grosser Bedeutung; da diese Berechnung nur dann sinnvoll ist, wenn f_{MO} als unabhängig vom eingesetzten r_{MO} betrachtet werden kann.

Nach dem vorliegenden schwingungsspektroskopischen Material können für die in Tab. 22 angeführten Verbindungen die Schwingungen jeweils 2 Sorten an MO_6 - Oktaedern zugeordnet werden, die mit M (1) und M (2) bezeichnet sind. Bei weiterer Strukturierung (z. B. im ν_3 - Bereich) wurden die Frequenzmittelwerte eingesetzt (s. Tab. 22). Musste wegen schlechter Qualität der Spektren für die Oktaedersorten M (1) und M (2) z. T. die gleichen Frequenzwerte verwendet werden (s. Tab. 22; bei $Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}Sc_{1/2}WO_6$ konnte z. B. nur eine ν_1 beobachtet werden), so resultieren weniger aussagekräftige Werte. Da für die Mehrzahl der Verbindungen die Frequenzen für die Oktaedersorten M (1) und M (2) im ν_1- und ν_3 - Bereich nebeneinander beobachtbar sind, können F_{11} und F_{33} jeweils getrennt berechnet werden. Nach dem Ausdruck für f_{MO} (Gleichung (7)) sollten daher die Valenzkraftkonstanten die wesentlichen Unterschiede zwischen den MO_6 - Oktaedern M (1) und M (2) richtig wiedergeben.

Ein Vergleich der hier erhaltenen Kraftkonstanten für beide Sorten an MO_6 - Oktaedern (1) und (2) mit den Werten, die an Perowskiten $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ mit einer Sorte an MO_6 - Oktaedern erhalten wurden [20] (M^{VI} = Te: $F_{11} \simeq 5{,}2$; $F_{33} \simeq 3{,}2$; $f_{MO} \simeq 3{,}7$ und M^{VI} = W: $F_{11} \simeq 6{,}6$; $F_{33} \simeq 3{,}0$; $f_{MO} \simeq 3{,}6$, jeweils in mdyn/Å), ergibt bei der F_{11}, F_{33} und f_{MO} eine Aufspaltung in einen höheren und einen niedrigeren Wert (vgl. Tab. 22).

Ein Vergleich der Valenzkraftkonstanten f_{MO} zeigt, daß bei Vorliegen vollständiger Daten im ν_1 - und ν_3 - Bereich die Differenz zwischen den Kraftkonstanten der Oktaeder M (1) und M (2) bei den W - Verbindungen jeweils größer ist als bei den Te - Perowskiten.

Ein vergleichbares Verhalten wurde bisher allein bei den Perowskiten mit Kationenfehlstellen vom Typ $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}M^{VI}O_6$ gefunden. Sie enthalten ebenfalls zwei Sorten an MO_6 - Oktaedern, deren Kraftkonstanten gegenüber den entsprechenden fehlstellenfreien Verbindungen ($Ba_2B^{II}M^{VI}O_6$) mit nur einer Sorte an MO_6 - Oktaedern ebenfalls in einen höheren und einen niedrigeren Wert aufspalten. Die folgende Zusammenstellung bringt hierfür einige Beispiele:

Verbindung			f_{MO}[mdyn/Å]	N	M-$O_{S.B.J.}$[Å]
$Ba_2Nd_{2/3}\square_{1/3}WO_6$	[57]	W(1)	4,05	1,52	$1,83_1$
		W(2)	2,78	1,14	$1,99_7$
$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}WO_6$	[57]	W(1)	4,12	1,54	$1,82_5$
		W(2)	2,92	1,18	$1,97_2$
Ba_2CaWO_6	[20]	W(1)	3,60	1,40	$1,88_6$
$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$	[57]	U(1)	3,56	1,75	$2,03_6$
		U(2)	2,26	1,23	$2,26_1$
$Ba_2Y_{2/3}\square_{1/3}UO_6$	[57]	U(1)	3,58	1,75	$2,03_4$
		U(2)	2,43	1,30	$2,21_9$
Ba_2CaUO_6	[20]	U(1)	3,15	1,66	$2,11_9$

Die Beziehung zwischen den Perowskiten vom Typ $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}MO_6$ und $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}MO_6$ zueinander und ihren gemeinsamen Unterschieden gegenüber der Klasse $Ba_2B^{II}MO_6$ wird unter 4. ausführlich beschrieben.

An den 3 Verbindungen $Ba_2Na_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$, $Ba_2Na_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}Y_{1/2}WO_6$ lässt sich der Einfluß der B^{III} - Ionen auf die Kraftkonstanten verfolgen, während aus den anderen Systemen zu wenig oder unvollständiges Material vorliegt. Eine Gegenüberstellung der Werte ergibt, daß die Symmetriekraftkonstanten und insbesondere die

Valenzkraftkonstante f_{MO} mit sinkender B^{III} - Masse zunehmen. Den gleichen Gang ergibt ein Vergleich der Daten von $Ba_2Li_{1/2}Sm_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$. Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß die Separation in "innere" Schwingungen und Gitterschwingungen - ebenso wie bei den Perowskiten A_2BMO_6 [20] - nur eine grobe Näherung darstellt, da sich die "inneren" MO_6 - Oktaederschwingungen durchaus als abhängig von den B^{III}-Gitterschwingungen erweisen. Eine eventuelle Beeinflussung durch die B^{I} - Schwingung ist wegen der fehlenden Daten nicht fassbar.

2.7.2. M-O - Abstände und Bindungsgrade

Bei Kombination der von Jensovsky erweiterten Badger - Regel mit den Formeln von Siebert zur Bestimmung der Bindungsgrade N lassen sich aus den nach 2.7.1. bestimmten Valenzkraftkonstanten die M-O - Abstände berechnen. Für die Berechnung von M-O und N wurde ein Iterationszyklus verwendet [27], der von A. Fadini+) programmiert wurde. Im folgenden ist der Gang der Rechnung zusammengestellt.

Im 1. Schritt wird der Bindungsgrad N nach der SIEBERTschen Formel

$$N = 0{,}57 \cdot (f_{MO,N}/f_{MO,1}) + 0{,}43 \cdot (f_{MO,N}/f_{MO,1})^{1/2} \qquad (1)$$

abgeschätzt.

Dabei ist die Kraftkonstante für ideale Einfachbindung $f_{MO,1}$ nach

$$f_{MO,1} = 7{,}2 \cdot Z_M Z_O / n_M^3 n_O^3 \quad [\text{mdyn/Å}]$$

zu berechnen (Z_M bzw. Z_O ist die Kernladungszahl und n_M bzw. n_O die Hauptquantenzahl der Valenzelektronen von Atom M bzw. O). Die Valenzkraftkonstante $f_{MO,N}$ wird aus der Kraftkonstantenberechnung (s. 2.7.1.) übernommen.

+)Die Benutzung und die Wiedergabe des Programms (im Programmanhang S. 144) erfolgte mit der freundlichen Genehmigung von Dr. A. Fadini.

Tab. 22 Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}), Kraftkonstanten (mdyn/Å), Abstände (Å) und Bindungsgrade

Zusammensetzung B^{III} =		ν_1 ++)	ν_2 ++)	ν_3 +)	ν_4 +)	ν_5 ++)	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{34}	F_{44}	F_{55}	f_{MO}	$f_{MO/MO}$	$f'_{MO/MO}$	S.B.J.a)	N
$Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$																	
La	Te(1)	778	617	665	405	405	5,7	3,7	3,3	-0,1	2,0	1,4	3,8	0,3	0,6	1,9	1,2
	Te(2)	690					4,5	3,7	3,3	-0,1	2,0	1,4	3,6	0,1	0,4	1,9	1,2
Sm	Te(1)	783	612	675	395	406	5,8	3,5	3,4	-0,1	1,9	1,4	3,8	0,4	0,5	1,9	1,2
	Te(2)	698		625			4,6	3,5	2,9	-0,1	2,0	1,4	3,2	0,2	0,3	2,0	1,1
Y	Te(1)	778	612	685	385	414	5,7	3,5	3,5	-0,1	1,8	1,5	3,9	0,4	0,4	1,9	1,3
	Te(2)	705		639			4,7	3,5	3,0	-0,1	1,8	1,5	3,5	0,2	0,5	1,9	1,1
$Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$																	
La	Te(1)	752+)	579	670	390	404	5,3	3,2	3,3	-0,1	1,9	1,4	3,6	0,4	0,3	1,9	1,2
	Te(2)	692		600			4,5	3,2	2,7	-0,1	1,9	1,4	3,3	0,2	0,6	2,0	1,1
$Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$																	
Sm	W(1)	852	-	640	340	419	6,8	-	3,3	-0,0	1,6	1,5	3,8	0,6	-	1,8	1,4
	W(2)	747		560			5,3	-	2,5	-0,0	1,6	1,5	2,9	0,5	-	2,0	1,2
In	W(1)	848	-	658	350	424	6,8	-	3,4	-0,0	1,7	1,6	4,0	0,6	-	1,8	1,5
	W(2)	763		549			5,5	-	2,4	-0,1	1,7	1,6	2,9	0,5	-	2,0	1,2
$Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$																	
Sm	W(1)	851	-	645	325	413	6,8	-	3,3	-0,0	1,4	1,5	3,9	0,6	-	1,8	1,5
	W(2)	751		535			5,3	-	2,3	-0,0	1,4	1,5	2,8	0,5	-	2,0	1,1
Gd	W(1)	855	-	645	330	415	6,9	-	3,3	-0,0	1,5	1,5	3,9	0,6	-	1,8	1,5
	W(2)	759		545			5,4	-	2,4	-0,0	1,5	1,5	2,9	0,5	-	2,0	1,1
Y	W(1)	856	-	660	335	420	6,9	-	3,5	-0,0	1,5	1,5	4,0	0,6	-	1,8	1,5
	W(2)	765		555			5,5	-	2,4	-0,0	1,5	1,5	3,0	0,5	-	2,0	1,2
In	W(1)	855	-	680	340	416	6,9	-	3,7	-0,0	1,6	1,5	4,2	0,5	-	1,8	1,5
	W(2)			567			6,9	-	2,5	-0,0	1,6	1,5	3,3	0,7	-	1,9	1,3
Sc	W(1)	852	-	685	370	432	6,8	-	3,7	-0,0	1,8	1,60	4,2	0,5	-	1,8	1,6
	W(2)			545			6,8	-	2,3	-0,1	1,9	1,60	3,1	0,8	-	1,9	1,2

+) Frequenzmittelwerte

++) Diese Werte wurden den Spektren direkt entnommen (nicht gerundet)

a) Abstände nach Siebert-Badger-Jensovsky

Mit dem Bindungsgrad N aus (1) als 1. Näherung wird in einem 2. Schritt in die JENSOVSKYsche Form der BADGER - Regel

$$r_{MO,N} = a \cdot (f_{MO,N})^{-1/3} + b \cdot \log N + c \qquad (2)$$

zur Berechnung des Bindungsabstandes $r_{MO,N}$ eingegangen, wobei für die Konstanten die Werte von Jensovsky a = 4,194; b = 1,477 und c = -1,068 einzusetzen sind.

Mit dem so in 1. Näherung berechneten Bindungsabstand $r_{MO,N}$ wird in einem 3. Schritt der Bindungsgrad N nach der weiteren SIEBERTschen Formel

$$N = f_{MO,N} \cdot r_{MO,N} / f_{MO,1} \cdot r_{MO,1} \qquad (3)$$

mit $r_{MO,1} = r_{M,1} + r_{O,1}$ in einer 2. Näherung bestimmt. Für $r_{M,1}$ und $r_{O,1}$ werden die Ionenradien nach Shannon [18] verwendet.

Die Iteration vollzieht sich dann durch Einsetzen des Bindungsgrades N aus Gleichung (3) in Gl. (2) zur Berechnung der 2. Näherung für den Bindungsabstand $r_{MO,N}$. Dieser Wert wird wieder in Gl. (3) eingesetzt und führt zu einer 3. Näherung für den Bindungsgrad N. Diese Iteration wird so lange fortgesetzt, bis eine vorgegebene Genauigkeitsschranke (10^{-4} Å) erfüllt ist.

Für M^{VI} = Te (d^{10}) musste die JENSOVSKYsche Formel (2) durch die Einführung eines Zusatzgliedes $d \cdot \delta_{ik}$ erweitert werden; δ_{ik} Kronecker-Symbol mit $\delta_{ii} = 1$ und $\delta_{ik} = 0$ für $i \neq k$ [27]. Die hier verwendeten Werte waren $\delta_{ii} = 1$ und d = 0,15 [27].

Wie die in Tab. 22 angeführten , nach der Siebert - Badger - Jensovsky - Iteration berechneten , M-O - Werte zeigen, sind in den beiden Oktaedersorten M (1) und M (2) verschiedene M-O - Abstände vorhanden. In entsprechender Weise wie bei den f_{MO} ist die Differenz zwischen beiden Abständen bei den W - Perowskiten größer als bei den Verbindungen mit Te^{VI}. Eine W - Verbindung mit ähnlich stark verzerrten WO_6 - Oktaedern stellt $Ba_{10}Li_4W_6O_{30}$ dar. Für die zum Vergleich geeigneten eckenverknüpften WO_6 - Oktaeder ergaben Strukturbestimmungen folgende W - O - Abstände: 3 x 1,85 und 3 x 2,03 Å [10] bzw. 3 x 1,89 und 3 x 2,01 Å [11].

Werden die Bindungsgrade der Na- bzw. Li - Perowskite mit

W^{VI} und Te^{VI} verglichen, so liegen die der W^{VI} - Verbindungen stets bei höheren Werten. Hierin drückt sich die Möglichkeit des W^{VI} zur Ausbildung von π - Bindungen aus, die bei dem d^{10} - konfigurierten Te^{VI} weitgehend fehlen.

2.7.3. f_{BO} - Kraftkonstanten

Die $f_B{}^{III}{}_O$ - und $f_B{}^{I}{}_O$ - Kraftkonstanten (s. Tab. 23) wurden für die Systeme $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$ mit B^I = Li, Na; B^{III} = La, Nd, Sm, Gd, Y, In und Sc sowie M^{VI} = Te, W und U aus der Lage der T_2 (B^{III}) bzw. T_2 (B^I) nach dem Zweimassenmodell berechnet:

$$f_{BO}\ (\mu_B + \mu_O) = 5{,}89145 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2 \quad [\ 26;\ S.\ 19{,}21\ ]$$

Wegen der Grobheit des Verfahrens lassen sich die Werte nur qualitativ vergleichen. Danach sind die $f_B{}^{III}{}_O$ - Kraftkonstanten innerhalb der einzelnen Systeme (s. Tab. 23) für B^{III} = La, Nd, Sm, Gd gleich. Erst beim Übergang zu den kleinen B^{III} - Ionen (Y, In) ist eine Zunahme erkennbar.

Bei gleichem B^{III} - Ion ist eine Abnahme der $f_B{}^{III}{}_O$ - Werte beim Übergang von M^{VI} = Te,W nach U festzustellen, die der in dieser Richtung zunehmenden Neigung zur Ausbildung von M^{VI} - O - Bindungen von π- Charakter entspricht. Dadurch wird die Elektronendichte des Sauerstoffs vom M^{VI} stärker beansprucht, sodaß die B^{III} - O - Bindungen in stärkerem Maße geschwächt werden.

Die $f_B{}^{I}{}_O$ - Werte (s. Tab. 23) wurden nur für die Te - und W - Verbindungen berechnet, da bei den Uran - Systemen die T_2 (B^I) nicht als getrennte Bande (Li - Reihe) bzw. bei den meisten Verbindungen der Na - Reihe nicht als Einzelbande auftritt.

Tab. 23 f_{BO} - Kraftkonstanten (in mdyn/Å) für die Systeme
1) $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$, 2) $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$,
3) $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, 4) $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$,
5) HT - $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$, 6) HT - $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$

$f_{B^{III}O}$		1)	2)	3)	4)	5)	6)
B^{III} =	La	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
	Nd	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
	Sm	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
	Gd	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
	Y	0,4	0,4	+	+	+	+
	In	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3

$f_{B^{I}O}$		1)	2)	3)+++)	4)	5)+	6)++)
B^{III} =	La	+	0,3	0,2	0,3		
	Nd	0,2	0,3	0,2	0,3		
	Sm	0,2	0,3	0,2	0,3		
	Gd	0,2	0,3	0,2	0,3		
	Y	+	0,4	+	0,4		
	In	0,2	0,4	0,4	0,4		

+) Berechnung nicht möglich, da die T_2 (B^{III}) bzw. T_2 (B^{I}) nicht als getrennte Bande auftrat.

++) Von einer Berechnung wurde abgesehen, da bei den meisten Verbindungen die T_2 (Na) nicht als Einzelbande auftritt (s. 2.6.2.)

+++) Den Berechnungen wurden die Frequenzen der im niederfrequneten ν_4 - Bereich beobachtbaren Schultern zugrunde gelegt (s. 2.3.1.)

Die $f_{B^{I}O}$ - Werte sind bei den Na - Perowskiten etwas höher als bei den Li - Verbindungen. Bei B^{I} = Na ist eine geringe Zunahme der $f_{B^{I}O}$ - Kraftkonstanten mit abnehmendem B^{III} - Radius zu beobachten.

3. Elektronenspektroskopische Untersuchungen

3.1. Allgemeines

Für die Bandenzuordnung der charge transfer - Übergänge in M^{VI} - haltigen Perowskiten ist eine Aufteilung in energieärmere von π - und energiereichere von σ - Charakter zweckmäßig. Die Abb. 16 zeigt schematisch ein MO - Diagramm für die charge transfer - Übergänge Sauerstoff ⟶ M^{VI}.

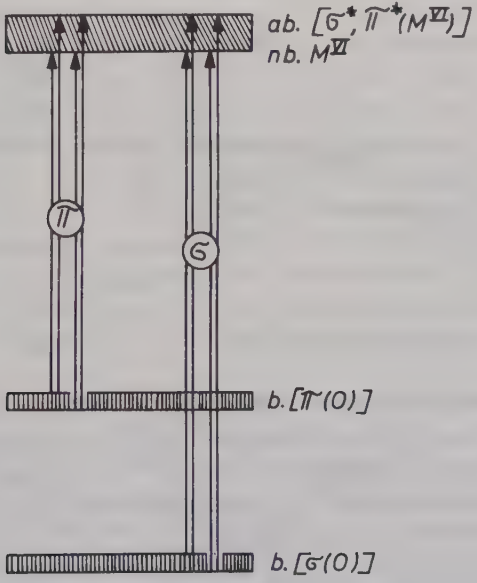


Abb. 16 Schematisches MO - Diagramm für charge transfer-Übergänge O ⟶ M^{VI}

Danach finden Elektronenübergänge aus bindenden (b.) in antibindende (ab.) MO und / oder - wenn vorhanden - in nichtbindende (nb.) Orbitale des Metallions statt. Die bindenden MO vom Typ σ (O) und π(O) resultieren aus einer Linearkombination von p - Orbitalen des Sauerstoffs mit

den zur σ - und π - Bindung befähigten Orbitalen des Metallions. Danach können die Übergänge in zwei Gruppen eingeteilt werden.

1) Energiearme Übergänge mit π - Charakter von geringer Intensität und Halbwertsbreite
2) Energiereiche Übergänge mit σ - Charakter von größerer Intensität und Halbwertsbreite

Die edelgaskonfigurierten Ionen Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Li^{+}, Na^{+}, La^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}und Sc^{3+} tragen im untersuchten Spektralbereich nicht zur Absorption bei.

Für die Gd^{3+} - Verbindungen ist mit dem Auftreten von 4f⟶4f - Übergängen im Termsystem von Gd^{3+} ($4f^7$) zu rechnen. Da diese sowohl spin - als auch Laporte - verboten sind, besitzen sie eine geringe Intensität; für Gd_2O_3 wurden nur 3 sehr schwache Banden bei 31 850, 36 400 und 39 220 cm^{-1} beobachtet. Sie liegen somit in einem Bereich, in dem der Absorptionsverlauf bereits durch intensive charge transfer - Übergänge Sauerstoff⟶M^{VI} bestimmt wird.

Allein in den Verbindungen mit Nd^{3+} ($4f^3$) bzw. Sm^{3+} ($4f^5$) sind neben den charge transfer $O \longrightarrow M^{VI}$ Banden zu erkennen, die von 4f⟶4f - Übergängen in den Termsystemen des Nd^{3+} bzw. Sm^{3+} stammen. Im Abschnitt 3.5. wird auf diese 4f⟶4f - Übergänge bei den Perowskiten mit M^{VI} = Te und W näher eingegangen.

Die diffusen Reflexionsspektren wurden von 45000 - 4000 cm^{-1} (M^{VI} = Te, W) bzw. 31000 - 4000 cm^{-1} (M^{VI} = U) registriert. Die charge transfer - Übergänge in den Te^{VI} - haltigen Systemen werden unter 3.2., in den W^{VI} - haltigen unter 3.3. und in den U^{VI} - haltigen unter 3.4. besprochen.

3.2. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$

In der Abb. 17 sind die Spektren ausschnittsweise dargestellt. Die Bandenlagen finden sich in Tab. 24.

Der Absorptionsverlauf der Te - Perowskite wird im untersuchten Bereich (45000 - 4000 cm^{-1}) durch den charge transfer $O \longrightarrow Te^{VI}$ bestimmt. Eine Ausnahme stellen die Perowskite mit B^{III} = Nd, Sm dar (s. unter 3.5.). In diesem Abschnitt

Tab. 24 charge transfer - Übergänge $O \longrightarrow Te^{VI}$

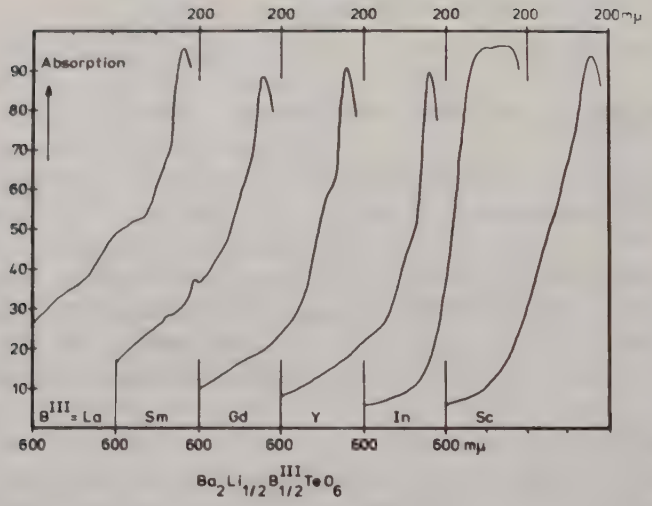
	Bandenlagen [cm^{-1}]			
	I	II	III	IV
$Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$				
B^{III} = La	25 000w,sh	28 169w,sh	34 483w,sh	42 017s
Nd[+)]			++)	41 494s[+)]
Sm			33 333w,sh	41 152s
Gd			34 483w,sh	41 494s
Y	25 316w,sh		33 333w,sh	42 017s
In			32 787s	39 216s
Sc		28 169w,sh	33 333w,sh	40 984s
$Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$				
B^{III} = La		28 169w,sh	35 714w,sh	43 290s
Nd[+)]			++)	43 290s[+)]
Sm			33 333w,sh	42 373s
Gd			33 333w,sh	42 553s
Y	25 316w,sh		33 898w,sh	42 918s
In			32 680s	39 683s
Sc		28 571w,sh	33 898w,sh	41 666s

[+)] Diese Banden wurden mit einem anderen Gerät gemessen

[+)] Wegen Überlagerung mit 4f ⟶ 4f - Übergängen nicht auswertbar

werden für beide nur die charge transfer - Übergänge behandelt.

In den Te - Perowskiten mit B^{III} = La, Nd, Sm, Gd, Y und Sc ist eine intensive Absorption (IV) oberhalb 40 000 cm^{-1} zu beobachten (s. Abb. 17). Auf der energiearmen Flanke dieser Bande sind schwache Schultern (I - III) erkennbar, deren Lage jedoch nur ungenau zu bestimmen ist. Beim Übergang von den Li - Perowskiten zu entsprechenden Verbindungen mit dem größeren Na^+ verschiebt sich Bande IV um 700 - 1250 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen; eine systematische Abhängigkeit vom B^{III} - Radius ist nicht erkennbar.



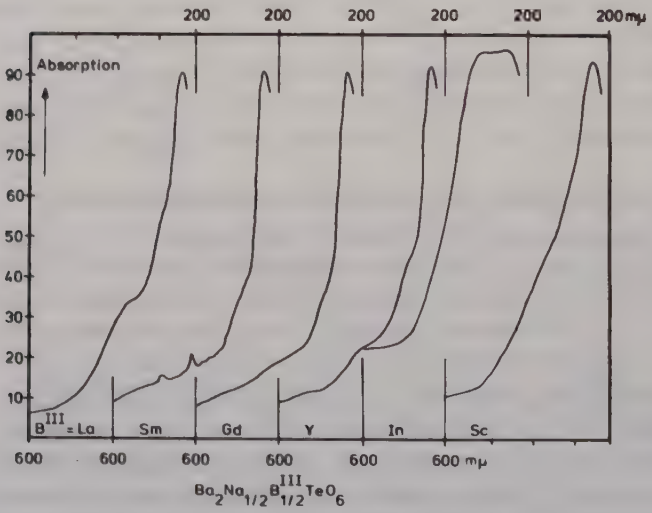


Abb. 17 Elektronenspektren

Die beiden In - Verbindungen $Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}TeO_6$ zeigen ein abweichendes Verhalten. Im Gegensatz zu den anderen B^{III} - Ionen sind in den Spektren zwei intensive Banden zu beobachten. Die frequenzhöhere weist gegenüber der einen intensiven Absorption für B^{III} = La, Nd, Sm, Gd, Y und Sc eine beträchtliche Verschiebung um $\sim$ 1500 cm^{-1} (Li - Reihe) bzw. $\sim$3500 cm^{-1} (Na - Reihe) nach geringeren Wellenzahlen auf. Die zweite liegt im Bereich der Bande III; die Frequenz ist jedoch um $\sim$650 cm^{-1} erniedrigt.

Die Absorption IV in den Te - Perowskiten mit B^{III} = La, Nd, Sm, Gd, Y und Sc könnte auf Grund ihrer höheren Intensität einem charge transfer $O \longrightarrow Te^{VI}$ von σ - Charakter zugeordnet werden. Entsprechend wären die schwachen Banden (I - III) im UV - Anstieg als Übergänge im π ($O \longrightarrow Te^{VI}$) - Bereich zu deuten. Gegenüber dem als σ - charge transfer zugeordneten Doppelmaximum in den Perowskiten mit M^{VI} = W (s. 3.3.) bei $\sim$40 750 und 33 000 cm^{-1} ergäbe sich für den σ - charge transfer Sauerstoff $\longrightarrow Te^{VI}$ eine Frequenzerhöhung. Dieser Gang ist auch zu erwarten, da das W^{VI} über energetisch günstige leere d - Orbitale verfügt; für das Te^{VI} mit 4 d^{10} sind jedoch die d - Orbitale niedriger Energie besetzt, sodaß für einen charge transfer z. Bsp. die energetisch ungünstigeren 5 d - Orbitale in Betracht kämen.

Eine Einbeziehung der Spektren der beiden In^{III} - Perowskite ergibt jedoch für diese keine Übereinstimmung mit der oben vorgeschlagenen Bandenzuordnung: das In^{3+} besitzt ein vollständig besetztes d - Niveau (4 d^{10}), ein Abzug von der π - Elektronendichte des Sauerstoffs ist daher nicht in Betracht zu ziehen, sodaß der π- charge transfer $O \longrightarrow Te^{VI}$ erleichtert werden sollte. Der σ - charge transfer $O \longrightarrow Te^{VI}$ müsste dagegen erschwert oder nicht betroffen sein, weil das In^{3+} nur über σ - Bindungen an der Elektronendichte des Sauerstoffs partizipieren kann. In den beiden In - Verbindungen verschieben sich die intensiven Absorptionen III und IV jedoch gleichsinnig nach Rot, sodaß beiden π - Charakter zukommen sollte.

3.3. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$

Die diffusen Reflexionsspektren sind ausschnittsweise in den Abb. 19, 20 und 21 wiedergegeben. Die zugehörigen Bandenlagen finden sich in den Tab. 25, 26 und 27. Für die Perowskite mit B^{III} = Nd, Sm wird allein der charge transfer O ⟶ W^{VI} behandelt; die Diskussion der 4f ⟶ 4f - Übergänge findet sich unter 3.5.

Zur Interpretation der Reflexionsspektren bleibt zur Vereinfachung die Deformation der WO_6 - Oktaeder unberücksichtigt und es wird ein MO - Diagramm (s. Abb. 18) für die Symmetrie O_h verwendet. Für den Sauerstoff wurde die energetische Aufspaltung der zur σ - und π - Bindung befähigten Orbitale nicht berücksichtigt.

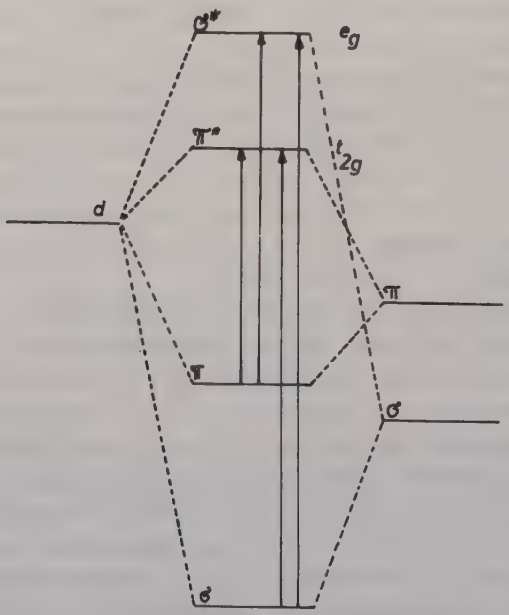


Abb. 18 MO - Diagramm für WO_6 - Oktaeder der Symmetrie O_h

3.3.1. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

Die diffusen Reflexionsspektren der Perowskite mit B^{III} = La, Gd, Y und Sc weisen im charge transfer - Bereich 2 intensive Absorptionen auf, die als $\sigma \longrightarrow \pi^*$ (t_{2g}) und $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ (e_g) zuzuordnen sind (Bande III und IV in Tab. 25). Die energieärmeren $\pi \longrightarrow \pi^*$ (t_{2g}) - und $\pi \longrightarrow \sigma^*$ (e_g) - Übergänge sind nur als schlecht aufgelöste Schultern (Bande I bzw. I a und II in Tab. 25) zu erkennen. Zwischen Bandenlagen und B^{III} - Ion besteht kein Zusammenhang. Ein Einfluß des Alkaliions macht sich nur bei der Bande III bemerkbar und führt zu einer Frequenzerhöhung von 350 - 750 cm^{-1} bei den Perowskiten mit dem größeren einwertigen Natrium.

Die Verbindungen mit B^{III} = Nd und Sm nehmen eine Sonderstellung ein. Die Absorption III verschiebt sich gegenüber den Perowskiten mit B^{III} = La, Gd, Y und Sc um $\sim$ 2000 cm^{-1} (Nd) bzw. $\sim$ 1500 cm^{-1} (Sm) nach energieärmeren Frequenzen, während die Bande IV in ihrer Bandenlage zu den anderen Verbindungen mit B^{III} = La, Gd, Y, Sc passt. Eine Deutung wäre nur unter der Annahme einer spezifischen Wechselwirkung zwischen dem charge transfer $O \longrightarrow W^{VI}$ und frequenzähnlichen $4f \longrightarrow 4f$ - Übergängen in den Termsystemen des Nd^{3+} bzw. Sm^{3+} möglich. Ein hypersensitiver Übergang ist dagegen auszuschliessen [28].

Die beiden Verbindungen mit B^{III} = In, $Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}WO_6$ werden getrennt betrachtet, da wegen der vollständig besetzten d - Niveaus für In^{3+} ($4d^{10}$) eine Erleichterung des π - charge transfers $O \longrightarrow W^{VI}$ zu erwarten ist, während der σ - charge transfer hiervon nicht betroffen oder etwas erschwert sein sollte. Werden die Bandenlagen der beiden In - Verbindungen mit denjenigen in Perowskiten mit B^{III} - Ionen ähnlicher Größe (Y, Sc) verglichen, so verschieben sich die dem σ - charge transfer zugeordneten Übergänge III und IV praktisch nicht, während der π - charge transfer für B^{III} = In erleichtert ist (Rotverschiebung). Gleichartige Ergebnisse werden bei den entsprechenden U^{VI} - Perowskiten erhalten (s. unter 3.4.).

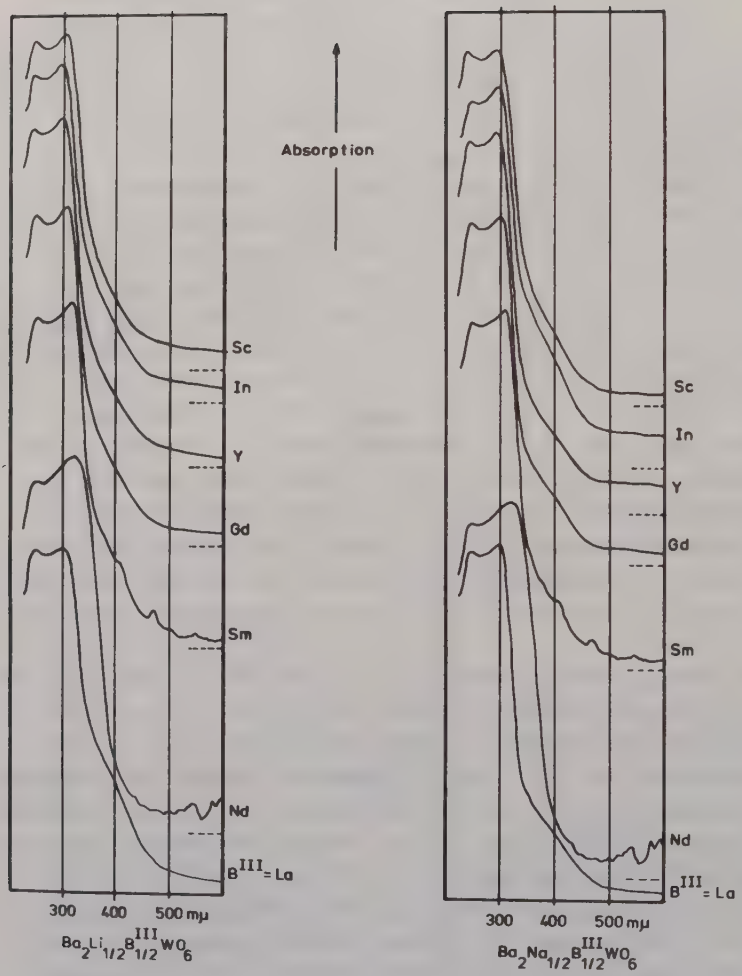


Abb. 19 Elektronenspektren

Tab. 25 charge transfer - Übergänge $O \longrightarrow W^{VI}$ in den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

		Bandenlagen [cm^{-1}]									
		I		I a		II		III		IV	
$Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$											
B^{III} =	La	25	000w,sh			29	326w,sh	33	333s	40	650s
	Nd		+)				+)	31	250s	40	486s
	Sm		+)				+)	31	746s	40	000s
	Gd	24	510w,sh			27	933w,sh	32	895s	40	486s
	Y	25	000w,sh			27	778w,sh	33	557s	40	816s
	In	24	938w,sh			27	027w,sh	33	898s	40	816s
	Sc	25	316w,sh			28	736w,sh	33	333s	40	984s
$Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$											
B^{III} =	La	25	773w,sh			28	571w,sh	33	670s	40	650s
	Nd				+)			31	250s	40	486s
	Sm				+)			32	468s	40	650s
	Gd			26	455w,sh			33	557s	40	650s
	Y			27	027w,sh			34	014s	40	816s
	In			26	316w,sh			33	898s	40	650s
	Sc			27	027w,sh			33	784s	40	984s

+) Wegen Überlagerung mit 4f ⟶ 4f - Übergängen nicht auswertbar

3.3.2. Die Systeme $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

Bei der Interpretation der Systeme müssen die röntgenographischen Ergebnisse (s. 1.2.2.2., 1.2.2.3. und 1.2.2.6.) berücksichtigt werden. Danach findet in der Li - Reihe für B^{III} = La, Nd, Sm sowie HT - $Sr_2Li_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$ und in der Na - Reihe für B^{III} = La und Nd ein Platztausch zwischen Sr^{II} und B^{III} statt (inverse Kationenverteilung = $\langle Sr_{1\ 1/2}B^{III}_{1/2}\rangle(B^{I}_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$). TT - $Sr_2Li_{1/2}Gd_{1/2}WO_6$ und die Verbindungen mit den kleineren B^{III} - Ionen besitzen die normale Kationenverteilung wie die entsprechenden Ba - Perowskite: $\langle Sr_2\rangle(B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2})WO_6$.

In den Spektren der Perowskite mit den kleineren B^{III} - Ionen werden im charge transfer - Bereich 3 Banden beobachtet, von denen die beiden intensiven Absorptionen - wie in den entsprechenden Ba - Perowskiten - als $\sigma \longrightarrow \pi^*$ (t_{2g}) und $\sigma \longrightarrow \sigma^*$(e_g) zuzuordnen sind (Bande III und IV in Tab. 25). Die π - Übergänge $\pi \longrightarrow \pi^*$(t_{2g}) und $\pi \longrightarrow \sigma^*$(e_g) sind im Anstieg des σ - charge transfers nur als eine schlecht aufgelöste Schulter zu erkennen (Bande II), deren Lage nur ungenau zu bestimmen ist. Innerhalb der Sr - Systeme verschiebt sich die Bande III bei den kleinen B^{III} - Ionen mit abnehmendem B^{III} - Radius zu höheren Frequenzen, während die Absorption IV lagekonstant bleibt. Wie in den Ba - Systemen wirkt sich der Alkaliionenradius ebenfalls nur auf den Übergang III aus und führt zu einer Frequenzerhöhung von $\sim 500\ cm^{-1}$ beim Übergang von den Li - zu den entsprechenden Na - Verbindungen. Vergleicht man die charge transfer - Übergänge der Sr - Perowskite mit kleinen B^{III} - Ionen mit entsprechenden Ba - Verbindungen, so zeigt sich eine geringe Blauverschiebung. Zur Erklärung kann angeführt werden, daß der Ersatz von Ba durch Sr zu einer Lokalisierung der Elektronen beim Sauerstoff führt. Dadurch werden dessen Orbitale abgesenkt und die daraus resultierende größere Aufspaltung der Molekülorbitale ergibt energiereichere σ - und π - charge transfers.

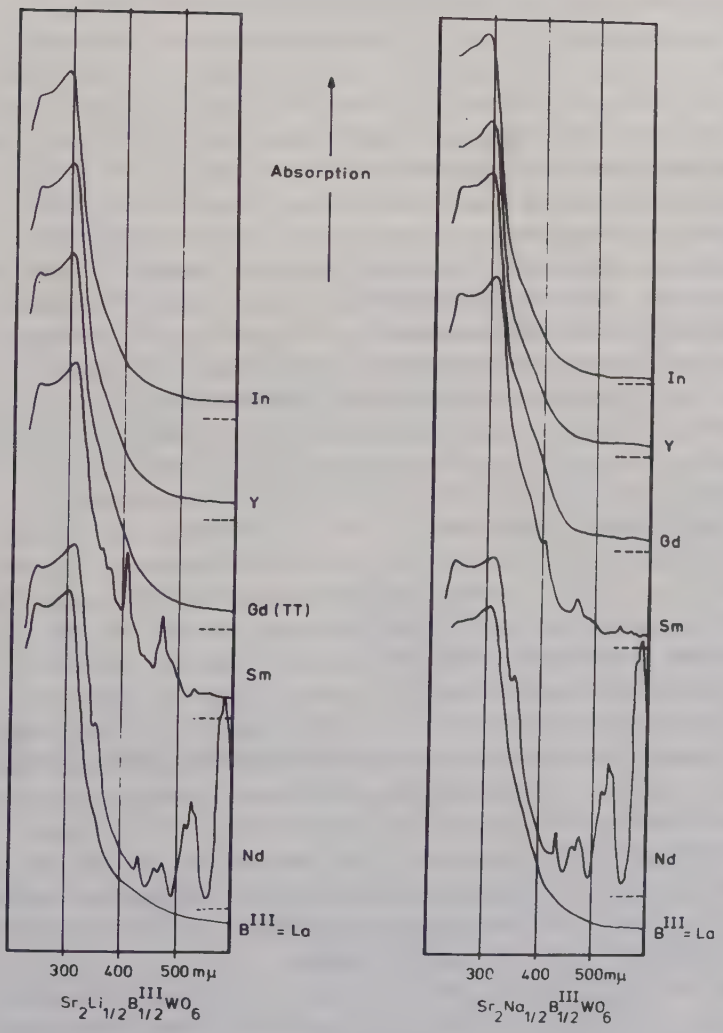


Abb. 20 Elektronenspektren

Im Perowskit $Sr_2Na_{1/2}Sm_{1/2}WO_6$ ist - wie in der Verbindung mit A = Ba - eine Wechselwirkung zwischen den 4f⟶4f - und dem $\sigma \longrightarrow \pi^*$(t_{2g}) nicht ausgeschlossen. Dafür spricht die Verschiebung um 1200 cm^{-1} gegenüber der Gd - Verbindung nach niedrigeren Wellenzahlen (vgl. Tab. 26). Im Gegensatz zu den entsprechenden Ba - Perowskiten zeigt der π - charge transfer für die beiden Sr - Verbindungen mit B^{III} = In keine Rotverschiebung im Vergleich zu B^{III} = Y. Zur Deutung ist anzuführen, daß das kleinere zweiwertige Strontium leichter π - Elektronendichte abziehen kann als das zweiwertige Barium. Die Erleichterung des π - charge transfers O⟶W^{VI} durch das benachbarte d^{10} - konfigurierte In^{III} wird dadurch kompensiert.

Der Einfluß des Platztausches macht sich beim σ - charge transfer in der Verbindung $\langle Sr_{1\ 1/2}Gd_{1/2}\rangle(Li_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ (HT) durch eine geringe Rotverschiebung gegenüber $\langle Sr_2\rangle(Li_{1/2}Gd_{1/2})WO_6$(TT) bemerkbar. Werden die Bandenlagen der σ(O⟶W^{VI}) - Übergänge in den beiden La - Verbindungen $\langle Sr_{1\ 1/2}La_{1/2}\rangle(Li_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ und $\langle Sr_{1\ 1/2}La_{1/2}\rangle(Na_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ mit den entsprechenden Ba - Perowskiten verglichen, so hat der Übergang III eine Rotverschiebung erfahren, während die Verbindungen mit kleinem B^{III} - Ion (s. o.) den entgegengesetzten Effekt zeigen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in den den WO_6 - Oktaedern benachbarten Oktaederpositionen das dreiwertige B^{III} durch das zweiwertige Sr^{II} ersetzt wird und dieses den Sauerstoff weniger beansprucht. In die gleiche Richtung weisen die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen. Danach (s. 2.4.) sind die WO_6 - Oktaeder in den beiden La - Verbindungen mit Sr sehr viel stärker verzerrt als in den entsprechenden Perowskiten mit Ba. Das Resultat dieser Deformation ist eine Verkürzung von W — O - Abständen und führt damit zu einer Rotverschiebung der charge transfers, da hier der Übergang O⟶W erleichtert wird.

Die Ba - Verbindungen mit B^{III} = Nd, Sm nehmen eine Sonderstellung ein, da im Bereich des σ - charge transfers (Bande III und IV) spezielle Wechselwirkungen mit den 4f⟶4f - Übergängen vorliegen dürften (s. 3.3.1.). In den Perowskiten $\langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2}\rangle(Li_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$, $\langle Sr_{1\ 1/2}Sm_{1/2}\rangle(Li_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ und $\langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2}\rangle(Na_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ wird im Vergleich mit den

Tab. 26 charge transfer $O \longrightarrow W^{VI}$ in den Systemen $Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$

	Bandenlagen in cm^{-1}							
	I		II		III		IV	
$Sr_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$								
B^{III} = $La^{+)}$	24	510w,sh	28	986w,sh	32	895s	40	816s
$Nd^{+)}$		++		++	32	051s	40	323s
$Sm^{+)}$		++		++	32	468s	40	650s
Gd $(HT)^{+)}$			27	855w,sh	32	895s	40	984s
Gd (TT)			27	855w,sh	33	003s	41	322s
Y			28	169w,sh	33	784s	41	322
In			28	571w,sh	34	247	41	322
$Sr_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$								
B^{III} = $La^{+)}$	23	256w,sh	27	624w,sh	32	573s	40	404s
$Nd^{+)}$		++		++	32	051s	40	984s
Sm		++		++	32	362s	41	152s
Gd			27	933w,sh	33	557s	41	494s
Y			28	090w,sh	34	130s	41	494s
In			28	571w,sh	34	722s	41	494s

$^{+)}$Diese Verbindungen besitzen die inverse Kationenverteilung $\langle Sr_{1\ 1/2}B^{III}_{1/2}\rangle(B^{I}_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$

$^{++)}$Wegen Überlagerung mit 4f⟶4f - Banden nicht auswertbar

übrigen Verbindungen mit A = Sr zwar ebenfalls eine Rotverschiebung der Bande III beobachtet; diese fällt jedoch weitaus geringer aus als in den entsprechenden Ba - Perowskiten. Die Wechselwirkung zwischen den 4f⟶4f - Übergängen in den Termsystemen des Nd^{3+} bzw. Sm^{3+} und der Absorption III scheint somit in den Sr - Verbindungen deutlich geringer; dies ist wahrscheinlich eine Folge des Platztausches.

3.3.3. Das System $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$

In dieser Reihe wird der Absorptionsverlauf durch die beiden intensiven Übergänge bei ~ 33 000 und 41 000 cm^{-1} bestimmt, die als $\sigma \longrightarrow \pi^*(t_{2g})$ und $\sigma \longrightarrow \sigma^*(e_g)$ zugeordnet werden. Diesen Übergängen ist eine schlecht aufgelöste Schulter vorgelagert, die als nicht getrennte Übergänge von π - Charakter $\pi \longrightarrow \pi^*(t_{2g})$ und $\pi \longrightarrow \sigma^*(e_g)$ zu deuten sind.

Ein Vergleich der Bandenlagen von Ia, III und IV zeigt, daß mit abnehmendem mittleren A - Ionenradius eine Blauverschiebung auftritt. Ausnahmen in dieser Reihe bilden $Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ und $Sr_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$. Für die Ba - Verbindung können zur Erklärung die IR - Spektren herangezogen werden. In den anderen Verbindungen dieser Reihe sind die WO_6 - Oktaeder stärker deformiert als in $Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$. Die daraus resultierenden kurzen W - O - Abstände lassen den $\sigma \longrightarrow \pi^*(t_{2g})$ charge transfer im energieärmeren Gebiet auftreten. Das abweichende Verhalten von $Sr_2Na_{1/2}La_{1/2}WO_6$ kann durch den Platztausch zwischen Sr und La erklärt werden.

Tab. 27 charge transfer $O \longrightarrow W^{VI}$ im System $A_{2-x}A'_xNa_{1/2}La_{1/2}WO_6$ (Bandenlagen in cm^{-1})

$A_{2-x}A'_x$	I	I a	II	III	IV
Ba_2	25 773w,sh		28 571w,sh	33 670s	40 650s
$Ba_{1\ 1/2}Sr_{1/2}$		27 027w,sh		32 680s	40 486s
BaSr		27 027w,sh		32 680s	40 650s
$Ba_{1\ 1/2}Ca_{1/2}$		27 174w,sh		32 895s	40 650s
$Ba_{1/2}Sr_{1\ 1/2}$		27 174w,sh		32 895s	40 650s
Sr_2	23 256w,sh		27 624w,sh	32 573s	40 404s
$Sr_{1\ 1/2}Ca_{1/2}$		27 473w,sh		33 003s	40 984s
SrCa		28 249w,sh		33 333s	40 984s

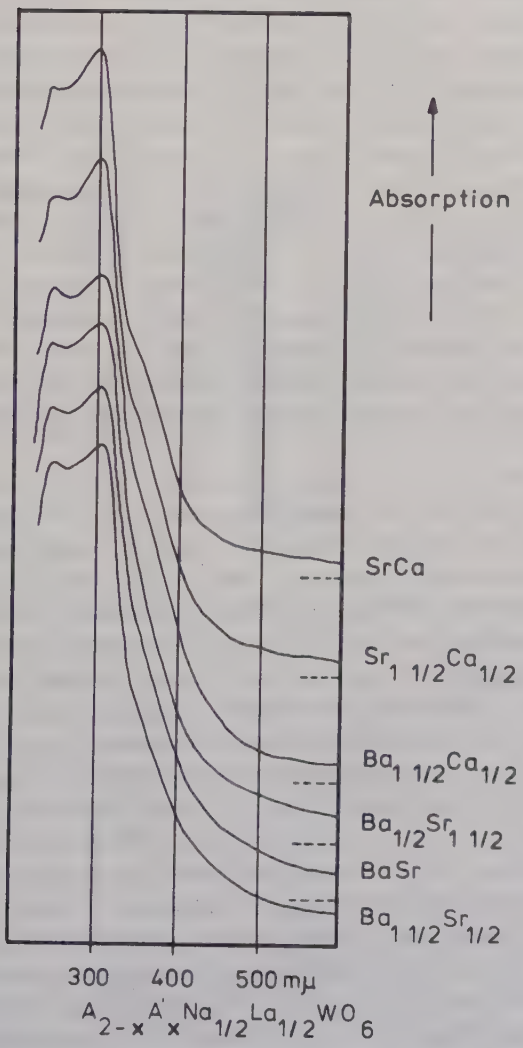


Abb. 21 Elektronenspektren

3.4. Die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$

Der Absorptionsverlauf der Uran - Perowskite wird im wesentlichen durch den charge transfer Sauerstoff ⟶ U^{VI} bestimmt. Daneben sind im energiearmen Teil der Spektren für die HT - Formen mit B^{III} = La, Gd, Y, In schwach die 5f⟶5f - Übergänge für U^{V} in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung zu erkennen. Beim langsamen Abkühlen (TT - Formen) geht der U^{V} - Gehalt zurück; die U^{V} - Banden sind jedoch allein in $Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}UO_6$ vollständig zum Verschwinden zu bringen. Auf die 5f⟶5f - Übergänge wird am Schluß dieses Abschnitts eingegangen. Für B^{III} = Nd, Sm sind die U^{V} - Banden wegen starker Überlagerungen mit den 4f⟶4f - Übergängen in den Termsystemen des Nd^{3+} bzw. Sm^{3+} nicht erkennbar.

Im Bereich der charge transfers (O ⟶ U^{VI}) werden maximal 8 Banden beobachtet. Die Bandenlagen sind in Tab. 28 angegeben. Die Spektren der TT - Formen finden sich ausschnittsweise in Abb. 24.

Für die Zuordnung eines charge transfers O ⟶ U^{VI} innerhalb eines UO_6 - Oktaeders der Symmetrie O_h kann ein vereinfachtes MO - Diagramm (s. Abb. 22) verwendet werden. Dabei wurde auf der Seite des Urans die Spin - Bahn - Kopplung sowie die Konfigurationswechselwirkung und für den Sauerstoff die energetische Aufspaltung der zur σ - und π - Bindung befähigten Orbitale vernachlässigt. Die Abb. 22 a zeigt schematisch den nach diesem MO - Schema zu erwartenden Bandenverlauf. Auf deformierte UO_6 - Oktaeder mit stark unterschiedlichen U - O - Abständen kann das Konzept der anisotropen Komplexe von Jørgensen [29,30] angewendet werden. Sind innerhalb eines UO_6 - Oktaeder die U - O - Bindungslängen deutlich verschieden, so wird der charge transfer vom Sauerstoff zu einem im kurzen Abstand befindlichen U^{VI} erleichtert, während zu einem weiter entfernten U^{VI} dafür eine höhere Energie erforderlich ist. Die Abb. 23 zeigt ein MO - Diagramm für stark deformierte UO_6 - Oktaeder - mit den gleichen Vereinfachungen wie für das MO - Diagramm der Symmetrie O_h. Auf der Seite des Sauerstoffs ist zwischen den zur σ - und π - Bindung befähigten Orbitalen

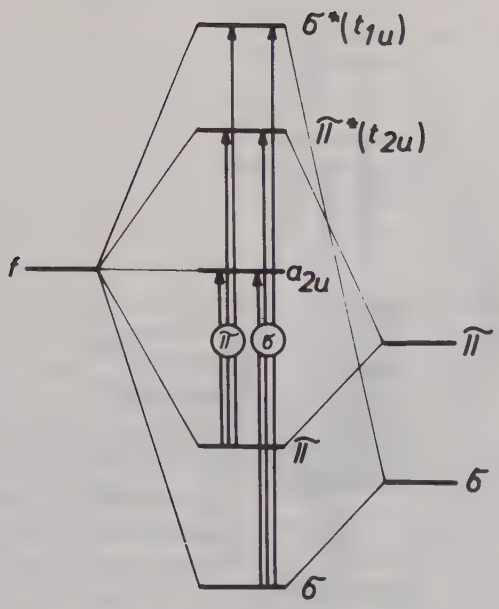


Abb. 22 MO - Diagramm für UO_6 - Oktaeder der Symmetrie O_h

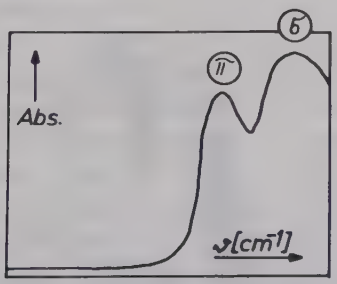


Abb. 22a Schematischer Absorptionsverlauf für UO_6 - Oktaeder der Symmetrie O_h

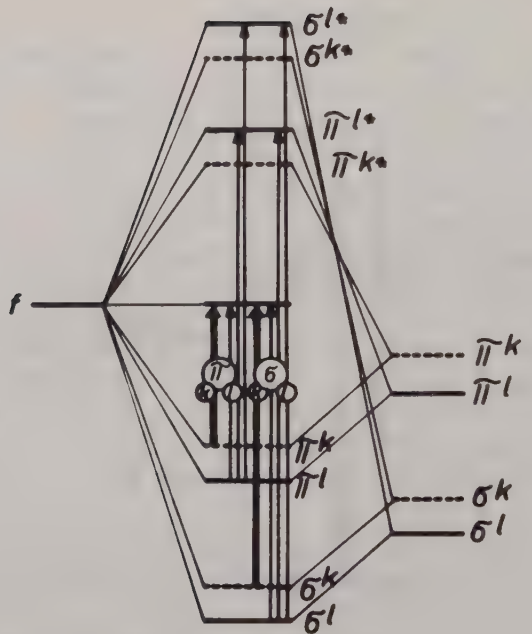


Abb. 23 MO - Diagramm für anisotrope UO_6 - Oktaeder

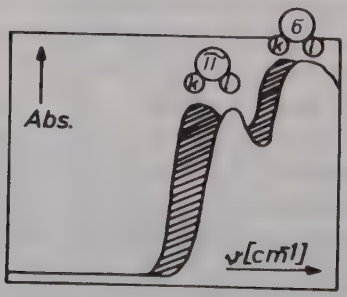


Abb. 23a Schematischer Absorptionsverlauf für anisotrope UO_6 - Oktaeder

der sich in kurzem (σ^k und π^k) bzw. im langen (σ^1 und π^1) Abstand befindlichen Sauerstoffatome unterschieden. Gegenüber der Symmetrie O_h spaltet jeder Elektronenübergang in zwei Komponenten auf. In Abb. 23 ist der Übersichtlichkeit halber nur jeweils der erste energiearme Übergang vom σ^k - und π^k - Niveau eingezeichnet. Die, gegenüber einem regulären UO_6 - Oktaeder, zusätzlich auftretenden energiearmen Absorptionen sind in Abb. 23a schraffiert eingezeichnet.

Werden die Spektren der Verbindungen mit dem schematischen Absorptionsverlauf der Abb.22a und 23a verglichen, so zeigt sich nur mit demjenigen für eine starke Oktaederdeformation eine befriedigende Übereinstimmung, während reguläre UO_6 - Oktaeder auszuschliessen sind. Damit stehen die elektronenspektroskopischen Untersuchungen in Einklang mit den aus den Schwingungsspektren erhaltenen Ergebnissen (s. unter 2.6.). Die Deutung der charge transfers kann mit dem MO - Diagramm der Abb. 23 vorgenommen werden.

Die energiereichste Bande VIII ist in beiden Systemen die intensivste Absorption mit der größten Halbwertsbreite und besitzt daher σ - Charakter (s. Abb. 24). Wegen der großen Halbwertsbreite können die vorgelagerten σ^k ($O \rightarrow U^{VI}$)-Übergänge nicht getrennt beobachtet werden.

Im energieärmeren Bereich besitzen die Banden geringere Intensitäten und Halbwertsbreiten. Sie sind daher charge transfer - Übergängen vom π - Typ zuzuordnen (Banden I - VII), wobei offen bleiben muß, ob es sich ausschließlich um reine Elektronenübergänge handelt oder auch um solche, die mit Schwingungsübergängen gekoppelt sind. Im π - Bereich lassen sich wegen der geringeren Halbwertsbreite die energiearmen π^k ($O \rightarrow U^{VI}$) - Übergänge getrennt beobachten, es handelt sich um die Banden I und II.

Vergleicht man die Systeme $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$, so zeigt sich, daß der Anstieg der π^k - Übergänge bei gleichem B^{III} - Ion in den Li - gegenüber den Na - Verbindungen eine Rotverschiebung aufweist. Dies ist auf kürzere U - O - Abstände in den Li - Perowskiten zurückzuführen. Dagegen haben die B^{III} - Ionen La, Nd, Sm, Gd und Y

keinen Einfluß auf die Lage des charge transfers.

Bei den In - Verbindungen $Ba_2Li_{1/2}In_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}In_{1/2}UO_6$ erfahren die energieärmeren π - Übergänge eine Rotverschiebung, während der σ - charge transfer erschwert wird. Ursächlich dafür dürfte die Elektronenkonfiguration des In^{III} (4 d^{10}) sein. Die gegenüber einem B^{III} - Ion mit d^0 zu erwartenden Verschiebungen des charge transfers wurden bereits unter 3.2. beschrieben. Sie stimmen mit den hier beobachteten Effekten überein.

Im Bereich der 5f⟶5f - Übergänge ist für die Perowskite mit B^{III} = La ($Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}UO_6$ nur HT), Gd und Y der Übergang $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7^*$ besonders gut aufgelöst. Er liegt mit etwa 7350 cm^{-1} in einem Bereich der auch an zahlreichen anderen, geordneten Perowskiten mit U^V bestimmt wurde [31,32]. Im Unterschied dazu werden für die beiden In - Verbindungen im $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7^*$ - Bereich zwei Übergänge bei 6800 und 7635 cm^{-1} beobachtet. Eine mögliche Erklärung läge in der Annahme von 2 Sorten an U^VO_6 - Oktaedern.

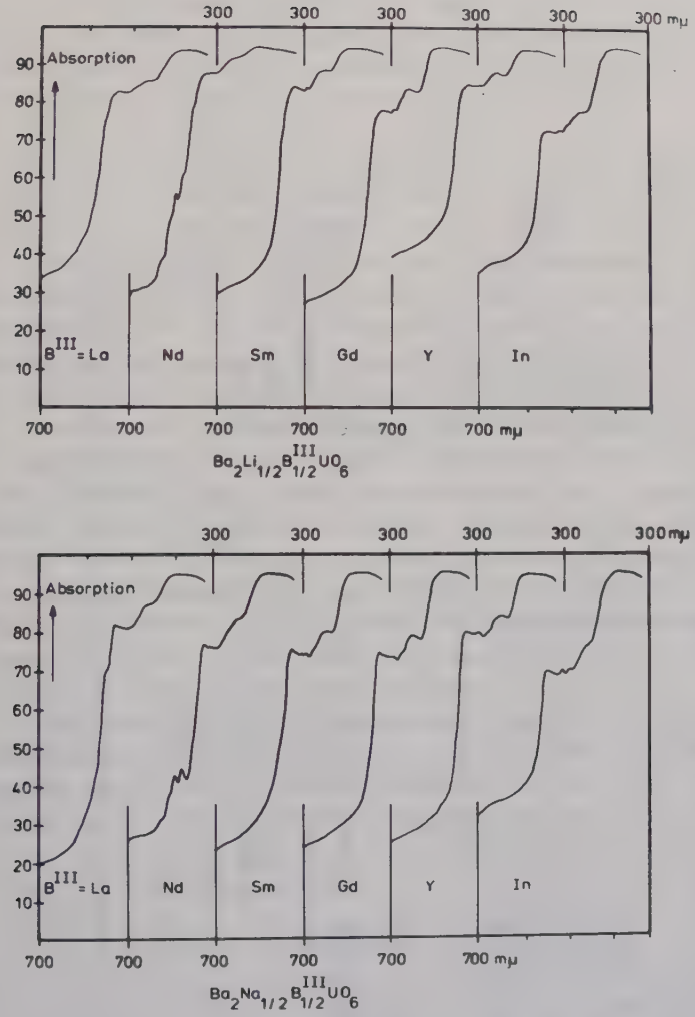


Abb. 24 Elektronenspektren der TT - Formen

Tab. 28 charge transfer - Übergänge $O \longrightarrow U^{VI}$ in den Systemen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ (Bandenlagen in cm^{-1})

	I	II	III	IV	IV a	V	VI	VI a	VII	VIII
$Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ +)										
B^{III} = La	18 182sh	19 231		20 202sh		20 833sh			21 930	27 397
Nd	18 182sh	19 231		20 202sh		20 833sh			22 124sh	25 316
Sm	18 349sh	19 120	19 646sh	20 202		20 877sh	21 459sh		21 978	25 316
Gd	18 587sh	19 120	19 646	20 243		21 008sh	21 552sh		22 124	25 906
Y	18 622sh	19 084	19 743	20 121		21 053sh	21 692		22 222sh	25 705
In	18 282sh	18 692	19 608	20 202sh		20 877sh	21 413sh		22 222sh	26 315
$Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ +)										
B^{III} = La	18 382sh	19 084	19 608	20 000		20 450	21 053sh		22 321	26 316
Nd		19 048	19 569	20 000		20 367sh	21 053sh		22 222sh	26 882
Sm		19 011	19 531sh	19 960		20 325	21 008sh		22 422	26 455
Gd		19 066	19 569sh	20 040		20 408	21 142sh	21 739sh	22 472	26 596
Y		19 011	19 380sh		20 202		21 008sh	21 692sh	22 371	26 455
In		18 519	19 048sh		19 920		20 619		22 222sh	27 027

+) Wegen des U^V - Gehalts wurden die Bandenintensitäten nicht tabelliert

3.5. 4f⟶4f - Übergänge in den Termsystemen des Nd^{3+} ($4f^3$) und Sm^{3+} ($4f^5$)

Die Spektren wurden im Bereich von 30 000 bis 12 500 cm^{-1} und z. T . bis 4 000 cm^{-1} aufgenommen. Um eine gute Auflösung der 4f ⟶4f - Banden zu erreichen, wurde mit kleiner Geschwindigkeit und großem Papiervorschub registriert.

3.5.1. 4f⟶4f - Übergänge im Termsystem des Nd^{3+} ($4f^3$)

Messungen wurden an den Präparaten $A_2B^{I}_{1/2}Nd_{1/2}M^{VI}O_6$ mit A = Ba, Sr; B^{I} = Li, Na und M^{VI} = Te, W und zum Vergleich an $Ba_2Nd_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ [+)] und $BaNdLiWO_6$ [++)] ausgeführt.
Für die W - haltigen Verbindungen sind die Bandenlagen für den Bereich $>$13 000 cm^{-1} in Tab.29 zusammengestellt. Die Zuordnung wurde nach [33] vorgenommen. In Abb.25 sind die Spektren der W - Perowskite ausschnittsweise zusammengestellt. Im energiereichen Teil sind den 4f⟶4f - Übergängen des Nd^{3+} charge transfer - Banden O⟶W^{VI} überlagert (s. unter 3.2.).

Ein Vergleich der diffusen Reflexionsspektren ebenso wie der Farben ergibt, daß die Verbindungen in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Die Gruppe I wird durch intensitätsschwache 4f⟶4f - Übergänge und einen bläulich weissen bis hellblauen Farbton charakterisiert. Die Gruppe II zeigt demgegenüber intensive 4f⟶4f - Übergänge und entsprechend eine Farbverstärkung nach blau bzw. blau - violett.

Die Erklärung für diese Gruppeneinteilung liefern die Vergleichssubstanzen $Ba_2Nd_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ und $BaNdLiWO_6$. Bei beiden handelt es sich um geordnete Perowskite vom Typ $A_2BM^{VI}O_6$; das Nd^{3+} nimmt jedoch verschiedene Positionen ein:

$\langle A_2 \rangle$	(B)	$M^{VI}O_6$
$\langle Ba_2 \rangle$	$(Nd_{2/3}\square_{1/3})$	$W^{VI}O_6$
$\langle BaNd \rangle$	(Li)	$W^{VI}O_6$

+) Präparat von Dr. H.-J. Schittenhelm zur Verfügung gestellt

++) zur Darstellung s. 2.4.1.

Für die Perowskite mit W^{VI} - die zunächst betrachtet werden sollen - ergaben die röntgenographischen (s. 1.2.2.) und schwingungspektroskopischen Untersuchungen (s. 2.3. und 2.4.) Aufschluß über die Position des dreiwertigen Neodyms im Gitter. Für die Sr - haltigen Verbindungen konnte diese durch Intensitätsberechnungen bestätigt werden (s. 1.2.2.6.). Nach all diesen Untersuchungen besetzt Nd^{3+} in den Verbindungen der Gruppe I ($\langle Ba_2\rangle(Nd_{2/3}\square_{1/3})WO_6$, $\langle Ba_2\rangle(Li_{1/2}Nd_{1/2})WO_6$, $\langle Ba_2\rangle(Na_{1/2}Nd_{1/2})WO_6$) B - Plätze, während es in den Gruppe II - Perowskiten ($\langle BaNd\rangle(Li)WO_6$, $\langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2}\rangle(Li_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ und $\langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2}\rangle(Na_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$) A - Positionen einnimmt.

Befindet sich das Nd^{3+} in einem regulären, oktaedrischen Ligandenfeld, so sind die 4f⟶4f - Übergänge stark verboten und können nur gekoppelt mit Schwingungsübergängen auftreten; die Bandenintensität ist gering. Abweichungen von der Symmetrie O_h führen zu einer Aufweichung des Übergangsverbots und zu einer Intensitätssteigerung der reinen Elektronenübergänge. Für oktaedrisch koordiniertes Nd^{3+} in Hexahalogenoverbindungen sind eine Reihe von Beispielen bekannt, die durchweg wenig intensive 4f⟶4f - Übergänge aufweisen [34,35].

In den Perowskiten der Gruppe I ist die Intensität der 4f⟶4f - Banden gering, wie für Nd^{3+} in den B - Positionen mit oktaedrischer Koordination zu erwarten ist. Die Bandenlagen finden sich in den W - Perowskiten dieser Gruppe bei praktisch den gleichen Wellenzahlen (s. Tab. 29).

Die beiden Te - Verbindungen $\langle Ba_2\rangle(Li_{1/2}Nd_{1/2})TeO_6$ und $\langle Ba_2\rangle(Na_{1/2}Nd_{1/2})TeO_6$ zeigen ebenfalls ausserordentlich intensitätsschwache 4f⟶4f - Übergänge im Termsystem des dreiwertigen Neodyms. Die Bandenintensitäten sind für $\langle Ba_2\rangle(Na_{1/2}Nd_{1/2})TeO_6$ noch geringer als für den entsprechenden W - Perowskit; in den beiden Li - Verbindungen entsprechen sich die Intensitäten. Die Lage der Nd^{3+} - Übergänge stimmt in den beiden Te^{VI} - Perowskiten überein, gegenüber den entsprechenden W^{VI} - Verbindungen ergeben sich jedoch kleinere Unterschiede. Diese sind verständlich, da die den Elektronenübergängen überlagerten Schwingungsübergänge in den Te^{VI} - und W^{VI} - Perowskiten

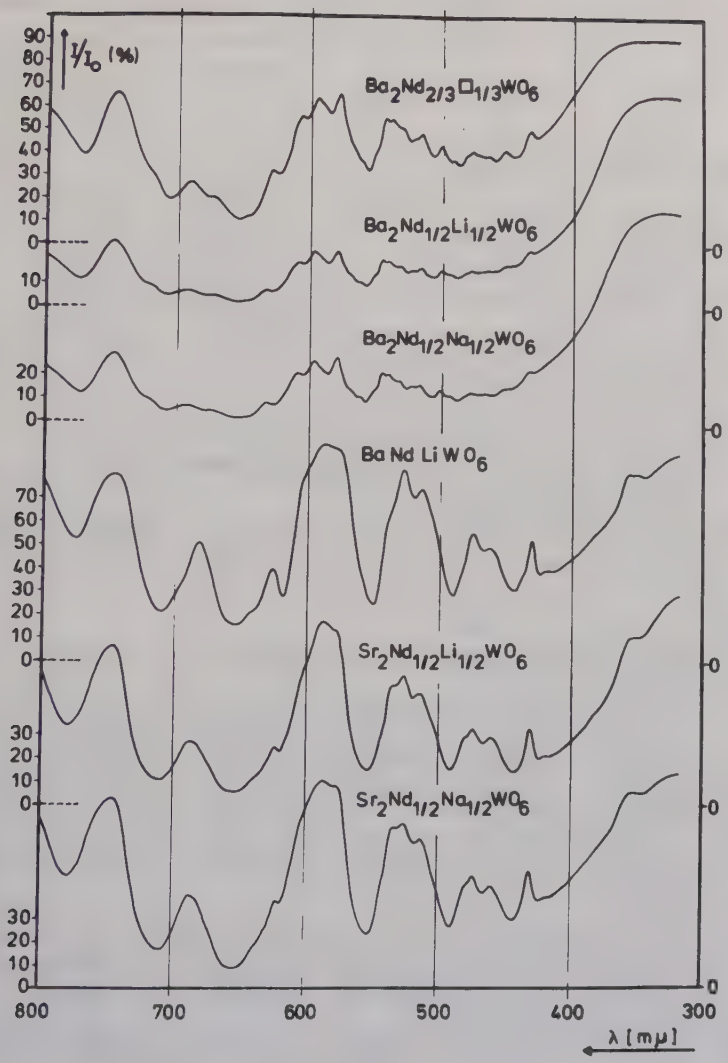


Abb. 25 4f ⟶ 4f - Übergänge im Termsystem des Nd^{3+} ($4f^3$)
(im kurzwelligen Teil Beginn des charge transfers
O ⟶ W^{VI})

Tab.29 4f ⟶ 4f - Übergänge im Termsystem des Nd^{3+} in 1) $Ba_2Nd_{2/3}\square_{1/3}WO_6$, 2) $Ba_2Li_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$, 3) $Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}WO_6$, 4) $\langle BaNd\rangle(Li)WO_6$, 5) $\langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2}\rangle(Li_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ und 6) $\langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2}\rangle(Na_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$

Bandenlagen in cm^{-1}

1)	2)	3)	4)	5)	6)	Zuordnung
13 383	13 355	13 355	13 404	13 387	13 390	$^4F_{7/2}$
13 899sh	13 870sh	13 866sh				+ $^4S_{3/2}$
			14 286sh	14 265sh	14 286sh	
14 472	14 430	14 447	14 669	14 556	14 556	$^4F_{9/2}$
14 837	14 848	14 848		14 859sh	14 914sh	
15 408sh	15 420sh	15 396sh	15 576sh	15 649sh	15 686sh	
				15 848sh	15 873sh	
15 873	15 773	15 798	15 974	16 026	16 090	$^2H_{11/2}$
	16 129sh	16 155sh				
16 353sh	16 273sh	16 313sh				
16 461	16 420	16 420	16 666sh	16 639sh	16 639sh	
16 793	16 736	16 750				
16 964sh	16 878sh	16 892sh	17 050	17 036	16 992	$^4G_{5/2}$
17 271	17 256	17 247	17 316sh	17 271sh	17 331	$^2G_{7/2}$
17 575sh	17 544sh	17 544sh				
17 825sh	17 794sh	17 794sh				
18 182sh	18 132sh	18 149sh				
18 391	18 315	18 332				
				18 382sh	18 450sh	$^2K_{13/2}$
18 570	18 484	18 491	18 622sh	18 657sh	18 727	
18 832sh	18 804	18 797	18 968	18 975	19 011	$^4G_{7/2}$
19 212sh	19 120	19 120				
19 380	19 361	19 342	19 474	19 436	19 493	$^4G_{9/2}$
19 960	19 960	19 940				
20 346	20 243	20 243				
20 790sh	20 725sh	20 704sh	20 640sh	20 833sh	20 877sh	$^2G_{9/2}$
20 964	20 921		21 053	21 053	21 110	$^2(P,D)_{3/2}$
21 254sh	21 331	21 345				
21 529	21 505	21 459	21 668	21 692	21 763	$^4G_{11/2}$
22 124	22 148	22 124				
22 727sh			22 831sh	22 779sh	22 857sh	
23 095	23 068	23 041	23 256	23 148	23 245	$^2P_{1/2}$
23 810sh	23 810sh		23 895	23 866	23 866	$^2D_{5/2}$

unterschiedliche Frequenzen (s. unter 2.2. und 2.3.) besitzen. Die niedrigen Intensitäten der Nd^{3+} - Banden und die reichhaltige Schwingungsstruktur zeigt, daß das Nd^{3+} in den beiden Te^{VI} - Verbindungen oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert ist.

Die hohen Intensitäten der 4f⟶4f - Übergänge in den Gruppe II - Perowskiten zeigen eine stark unsymmetrische Umgebung des Nd^{3+} an. Durch die Symmetrieerniedrigung wird das Übergangsverbot aufgeweicht und die reinen Elektronenübergänge gewinnen stark an Intensität, die Schwingungsfeinstruktur geht zurück. In allen Perowskiten dieser Gruppe besetzt Nd^{3+} A - Positionen (s. o.). Die unsymmetrische Umgebung kommt dadurch zustande, daß Nd^{3+} mit einem Radius von 0,983 Å (KZ 6) für diese Plätze zu klein und daher aus der idealen Lage ausgelenkt ist. Die Intensitätsberechnungen an $\langle Sr_{1\ 1/2}Nd_{1/2}\rangle(Li_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ (s. 1.2.2.6.) stehen hiermit in Einklang. Ein guter R - Wert wurde nur mit einem hohen Temperaturfaktor - gleichbedeutend mit einer Auslenkung aus der idealen Lage - für die Atome in den A - Positionen erhalten.

3.5.2. 4f⟶4f - Übergänge im Termsystem des Sm^{3+} ($4f^5$)

Die Messungen wurden an den Präparaten $A_2B^{I}_{1/2}Sm_{1/2}M^{VI}O_6$ mit A = Ba, Sr; B^{I} = Li, Na und M^{VI} = Te, W durchgeführt. Zu Vergleichszwecken diente $Ba_2Sm_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ [+)]. In Abb. 26 sind die Spektren der W - Perowskite ausschnittsweise dargestellt (im kurzwelligen Teil setzt der charge transfer $O \longrightarrow W^{VI}$ ein). Auf eine Tabellierung der Bandenlagen wurde verzichtet.

Die Abb. 26 zeigt, daß sich der Absorptionsverlauf der Verbindung $\langle Sr_{1\ 1/2}Sm_{1/2}\rangle(Li_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ von dem der übrigen W^{VI} - Perowskite hinsichtlich der Intensitäten von einzelnen Bandengruppen unterscheidet: in dieser Verbindung besitzen die 4f⟶4f - Übergänge deutlich höhere Intensität. Es gehört

[+)] Präparat von Dr. H.-J. Schittenhelm zur Verfügung gestellt

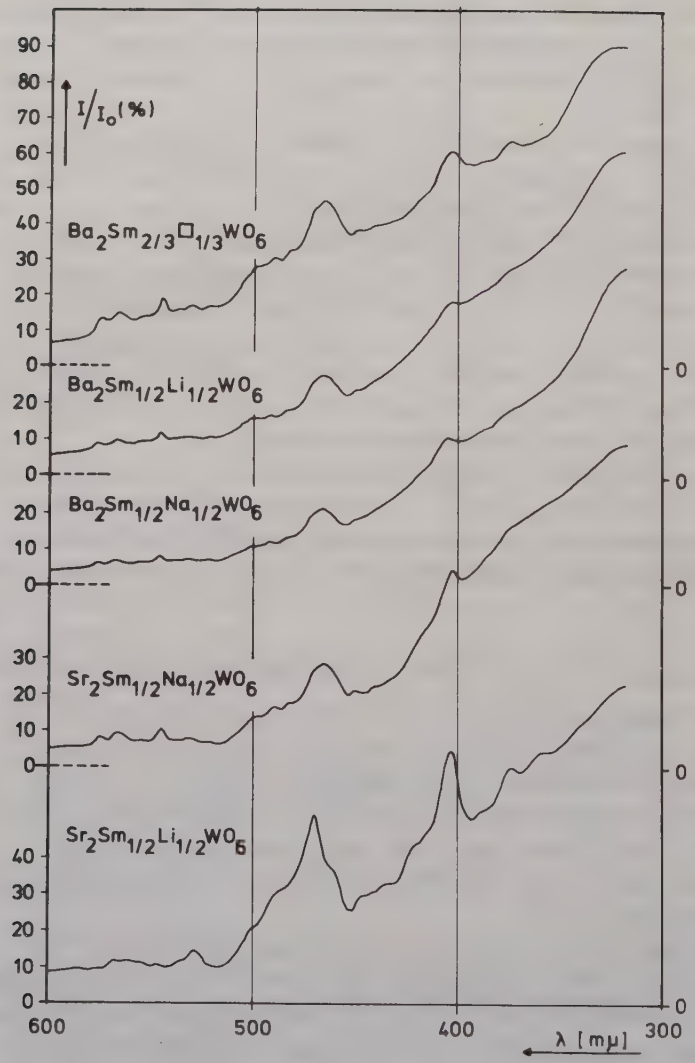


Abb 26 4f ⟶ 4f - Übergänge im Termsystem des Sm^{3+} ($4f^5$)
(im kurzwelligen Teil Beginn des charge transfers
O ⟶ W^{VI})

wie die entsprechende Nd - Verbindung zur Gruppe II, während die übrigen Perowskite in die Gruppe I fallen. Wie in den Nd - Verbindungen beruht die Unterscheidung zwischen Gruppe I und II auf den verschiedenen Sm - Gitterpositionen. In $\langle Sr_{1\ 1/2}Sm_{1/2}\rangle(Li_{1/2}Sr_{1/2})WO_6$ (Gruppe II) besetzt Sm^{3+} nach den Intensitätsberechnungen (s. unter 1.2.2.6.) A - Plätze, während es in den vier anderen W^{VI} - Perowskiten ($\langle Ba_2\rangle(Li_{1/2}Sm_{1/2})WO_6$, $\langle Ba_2\rangle(Na_{1/2}Sm_{1/2})WO_6$, $\langle Sr_2\rangle(Na_{1/2}Sm_{1/2})WO_6$ und $\langle Ba_2\rangle Sm_{2/3}\square_{1/3})WO_6$) der Gruppe I B - Positionen einnimmt. Die Deutung für die Intensitäten der 4f⟶4f - Übergänge in den Perowskiten der Gruppe I und II ist von den Nd^{3+} - Verbindungen vollständig übertragbar.

Die Intensität der 4f⟶4f - Übergänge in den beiden Te - Präparaten $Ba_2(Li_{1/2}Sm_{1/2})TeO_6$ und $Ba_2(Na_{1/2}Sm_{1/2})TeO_6$ ist dagegen noch geringer. Dies deutet daraufhin, daß die SmO_6 - Oktaeder in den Te^{VI} - Verbindungen eine sehr hohe Symmetrie besitzen müssen, sodaß das Übergangsverbot stark wirksam ist.

3.5.3. 4f⟶4f - Übergänge im Termsystem des Nd^{3+} ($4f^3$) bzw. Sm^{3+} ($4f^5$) in den Verbindungen $Ba_2B^I_{1/2}Nd_{1/2}UO_6$ und $Ba_2B^I_{1/2}Sm_{1/2}UO_6$ mit B^I = Li, Na

In den U - Verbindungen werden unabhängig von den Abkühlbedingungen (HT - wie TT - Formen) intensitätsschwache 4f⟶4f - Übergänge beobachtet. Die geringen Intensitäten der Banden zeigen wie in den entsprechenden W- bzw. Te-Perowskiten an, daß Nd^{3+} bzw. Sm^{3+} in oktaedrischer Koordination vorliegt.

4. Diskussion

Die Perowskite vom Typ $A_2^{II}B_{1/2}^{I}B_{1/2}^{III}M^{VI}O_6$ leiten sich von den Verbindungen $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ durch die Substitution $B^{III} \longrightarrow 1/2\ B^{I} + 1/2\ B^{III}$ ab.

Mit A^{II} = Ba und M^{VI} = Te, W wurden kubische 1:1 geordnete Perowskite erhalten, wobei die Gitterkonstanten der W^{VI} - Verbindungen immer etwas kleiner als die der entsprechenden Te^{VI} - Perowskite sind. Nach den Ionenradien [18] wäre der umgekehrte Effekt zu erwarten.

In den aus Zeitgründen allein mit W^{VI} gründlich untersuchten Sr - Systemen $Sr_2B_{1/2}^{I}B_{1/2}^{III}WO_6$ treten zwei verschiedene Typen von Verbindungen auf. Der erste - mit den kleinen B^{III} - Ionen realisiert - besitzt die für geordnete Perowskite übliche Kationenverteilung $\langle Sr_2 \rangle (B_{1/2}^{I}B_{1/2}^{III})WO_6$, während der andere partielle Kationeninversion zeigt: $\langle Sr_{1\ 1/2}B_{1/2}^{III} \rangle (B_{1/2}^{I}Sr_{1/2})WO_6$. Diese wird nur bei den - im Vergleich zum Sr - radiusähnlichen großen B^{III} - Ionen beobachtet. Sie konnte durch Intensitätsberechnungen (s. 1.2.2.6.) und schwingungsspektroskopische Messungen (s. 2.4.) nachgewiesen, sowie durch Analyse der diffusen Reflexionsspektren (s. 3.3.2.) bestätigt werden. Die Grenze zwischen den verschiedenen Typen ist abhängig vom Alkaliion. In der Li - Reihe stellt die Verbindung mit B^{III} = Gd den Grenzfall dar, während der Übergang in der Na - Reihe zwischen B^{III} = Nd und Sm liegt. Hier scheint die geringere Größe des Li^+ ausschlaggebend zu sein.

Als mögliche Deutung für den Platztausch kann die Pauling'sche elektrostatische Valenzregel [36] herangezogen werden. Danach soll die Wertigkeit des Sauerstoffs mit umgekehrtem Vorzeichen der Summe der elektrostatischen Bindungen ($2 = \sum z_i/\nu_i$ mit z_i = Ladung und ν_i = Koordinationszahl des Kations) entsprechen, die von ihm zu den benachbarten Kationen gehen. In den hier dargestellten Verbindungen des Typs $Sr_2B_{1/2}^{I}B_{1/2}^{III}W^{VI}O_6$ mit normaler Kationenverteilung sind 2 verschiedene Sauerstoffoktaeder vorhanden. Für den einen ($OSr_4B^{III}W$ mit 4 Sr in der KZ 12 und B^{III}, W in der KZ 6) ergibt die Berechnung den Wert 2 1/6, während er für den

anderen (OSr_4B^IW mit 4 Sr / KZ 12 und B^I, W / KZ 6) 1 5/6 beträgt. Bei den Perowskiten mit partieller Kationeninversion $\langle Sr_{1\ 1/2}B^{III}_{1/2}\rangle(B^I_{1/2}Sr_{1/2})W^{VI}O_6$ liegen diese Werte bei 2 1/12 bzw. 1 11/12 für die Oktaedersorten $OSr_3B^{III}SrW$ mit 3 Sr, B^{III} in der KZ 12 und Sr, W in der KZ 6 bzw. $OSr_3B^{III}B^IW$ mit 3 Sr, B^{III} / KZ 12 und B^I, W / KZ 6.

Ein Vergleich der Werte zeigt nun, daß in den Verbindungen mit partieller Kationeninversion eine Angleichung stattgefunden hat und damit die elektrostatische Valenzregel besser erfüllt wird.

Für die Perowskite mit A = Ba und M^{VI} = Te, W, U ist der Einfluß der Ionengröße an der Abhängigkeit der Zellvolumina von der 3. Potenz des mittleren B - Ionenradius $[(r_BI + r_BIII)/2]^3$ abzulesen. Zum Vergleich sind in der Abb. 27 die Werte von $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ gemeinsam mit den Zellvolumina der Perowskite $Ba_2B^{II}Te^{VI}O_6$ - diese in Abhängigkeit von $(r_B^{II})^3$ - aufgetragen. In Abb. 28 wurde

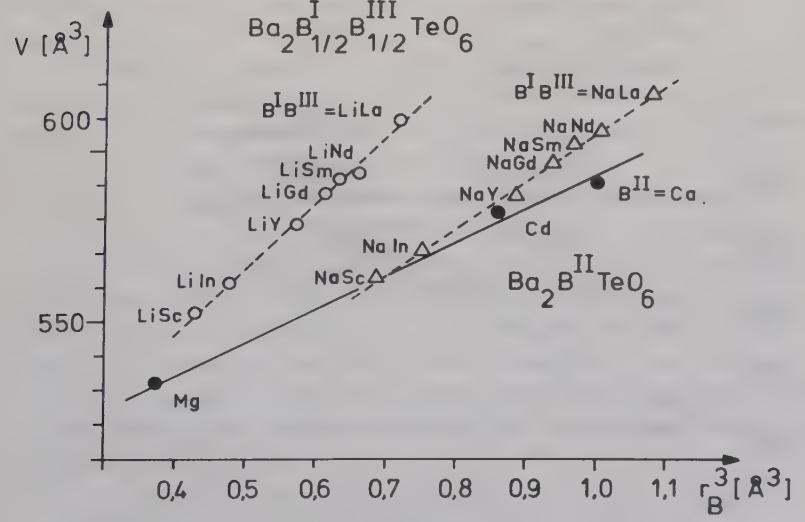


Abb. 27 Zellvolumina der Verbindungen $Ba_2B^I_{1/2}B^{III}_{1/2}TeO_6$ und $Ba_2B^{II}TeO_6$ in Abhängigkeit von der 3. Potenz des B - Ionenradius

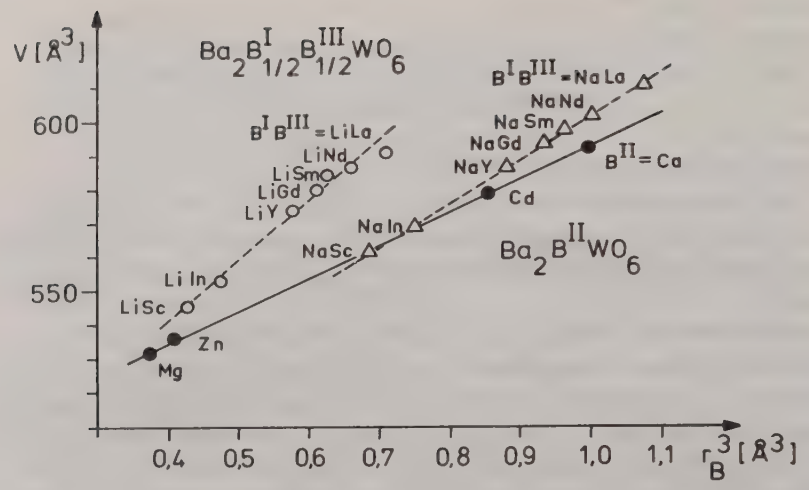


Abb. 28 Zellvolumina der Verbindungen $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2B^{II}WO_6$ in Abhängigkeit von der 3. Potenz des B - Ionenradius

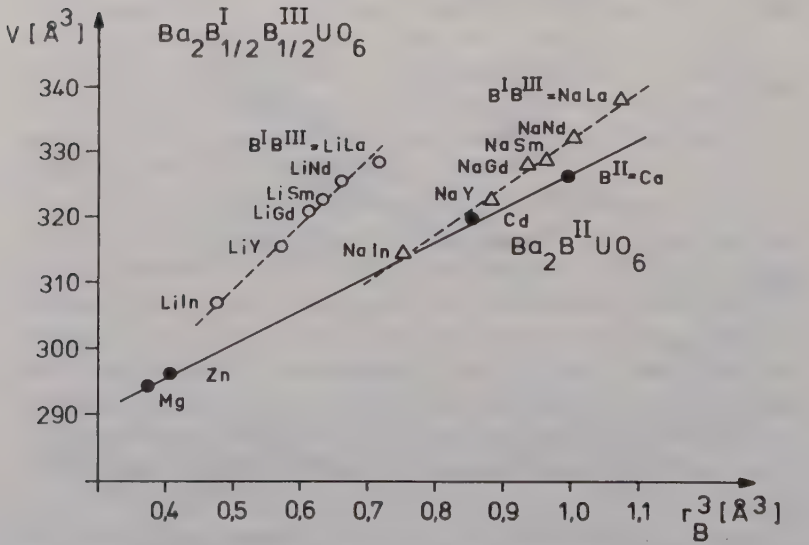


Abb. 29 Zellvolumina der Verbindungen $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2B^{II}UO_6$ in Abhängigkeit von der 3. Potenz des B - Ionenradius

entsprechend mit den Werten von $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$, $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ und $Ba_2B^{II}WO_6$, sowie in Abb. 29 mit denjenigen von $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$, $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ (bei polymorphen Verbindungen die HT - Volumina) und $Ba_2B^{II}UO_6$ verfahren. Die Volumina der Li - Verbindungen mit größeren Radiendifferenzen zwischen den Li - und B^{III} - Ionen, liegen zwar in derselben Größenordnung aber im Vergleich zu den Werten der Reihen $Ba_2B^{II}M^{VI}O_6$ zu hoch. Die gleiche Beobachtung trifft auf die Verbindungen der Na - Reihe mit B^{III} = La, Nd, Sm, Gd zu, obwohl für $Ba_2Na_{1/2}La_{1/2}M^{VI}O_6$ und $Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}M^{VI}O_6$ die B^{III} - Ionen praktisch die gleiche Größe wie das einwertige Natrium besitzen. Mit den kleinen B^{III} - Ionen (Y, In, Sc) sinken die Zellvolumina ab.

Eine Erklärung für die Abweichungen liegt in der Ladungsdifferenz der B^{I}- und B^{III}- Ionen, die zu einer - mit schwingungsspektroskopischen Methoden nachweisbaren - Verzerrung der M^{VI} - Oktaeder in den Verbindungen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}M^{VI}O_6$ führt. Am Beispiel der Verbindungspaare $Ba_2Li_{1/2}Sc_{1/2}TeO_6$ / Ba_2MgTeO_6; $Ba_2Na_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$ / Ba_2CdTeO_6; $Ba_2Li_{1/2}Sc_{1/2}WO_6$ / Ba_2MgWO_6; $Ba_2Na_{1/2}Y_{1/2}WO_6$ / Ba_2CdWO_6 und $Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}UO_6$ / Ba_2CaUO_6 mit jeweils vergleichbarem B - Ionenradius zeigen die Abb. 30, 31, 32 einen Ausschnitt aus den IR - Spektren. Im Bereich zwischen 400 - 700 cm^{-1} befindet sich die asymmetrische Valenzschwingung ν_3 der $M^{VI}O_6$ - Oktaeder. Für die Symmetrie O_h besitzt die ν_3 die Rasse T_{1u}. Symmetrieerniedrigungen sind an Aufspaltungen im ν_3 - Bereich zu erkennen. Wie die Abb. 30, 31, 32 zeigen, befindet sich bei den alkalihaltigen Perowskiten im Bereich der asymmetrischen Valenz eine Gruppe von Frequenzen, die Halbwertsbreite hat gegenüber den Verbindungen jeweils zugenommen. Aus den Abb. 30, 31, 32 ist weiterhin zu entnehmen, daß sich der Schwerpunkt der asymmetrischen Valenzschwingung ν_3 in den jeweiligen Verbindungspaaren bei praktisch den gleichen Wellenzahlen befindet.

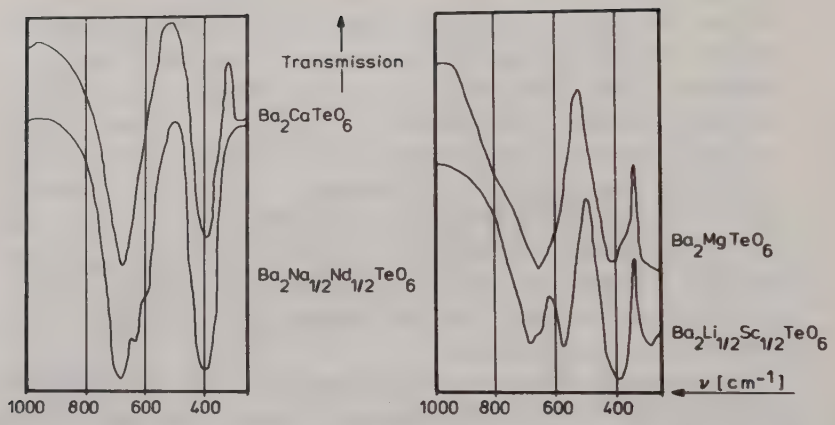


Abb. 30 IR - Spektren

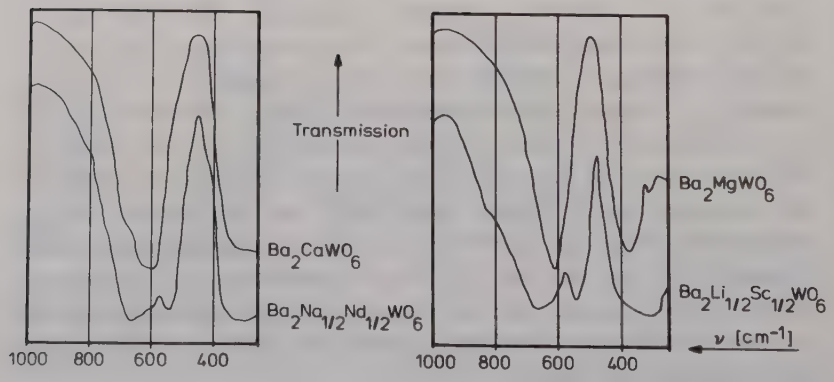


Abb. 31 IR - Spektren

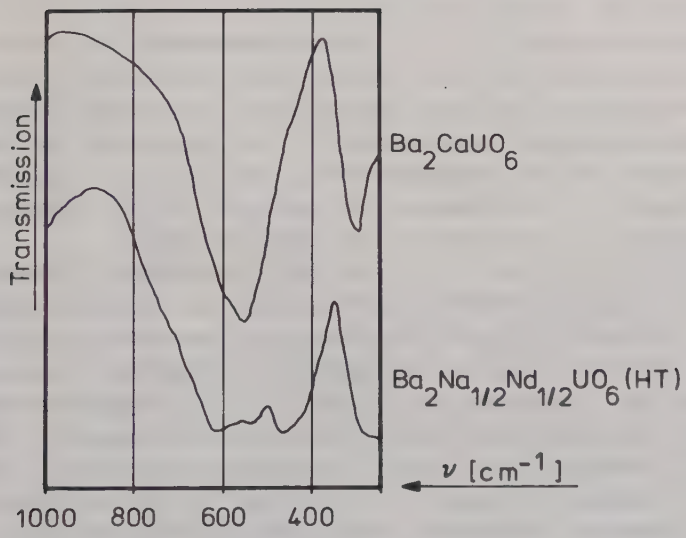


Abb. 32 IR - Spektren

Im Unterschied zu den entsprechenden Reihen mit W^{VI} und Te^{VI} und zu den U^{VI} - Perowskiten mit zweiwertigen Ionen, $Ba_2B^{II}UO_6$, wird für die alkalihaltigen U^{VI} - Verbindungen $Ba_2Li_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ mit B^{III} = La, Nd und Sm Polymorphie beobachtet. Bei der polymorphen Umwandlung ändert sich das Zellvolumen praktisch nicht, während der Übergang in die TT - Modifikation mit einem starken Anwachsen von c und einer Abnahme von a und b verbunden ist. Zusätzlich zu den in den HT - Formen vorhandenen Reflexen mit ggg ①, uug ②, guu ③ und ugu ④ treten bei den TT - Modifikationen neue Reflexe auf, die sich mit ggu ⑤, gug ⑥, ugg ⑦ und uuu ⑧ indizieren lassen (vgl. Tab. 11 u. 12). Bei einer

Transformation der hkl einer flächenzentrierten Zelle in diejenigen einer innenzentrierten werden ① und ② aus den Reflexen ggg erzeugt, während ③ und ④ aus den für eine Überstruktur charakteristischen Reflexen uuu hervorgehen. Die Reflexgruppen ⑤ - ⑧ , die allein in den TT - Formen auftreten, entstehen durch Transformation von Reflexen die für die gedachte flächenzentrierte Zelle bereits den Verlust der Flächenzentrierung anzeigen: hkl mit gemischten Indices.

Vergleichbare Polymorphieerscheinungen, wie bei den alkalihaltigen U^{VI} - Verbindungen, werden allein in einer weiteren Gruppe von U^{VI} - Perowskiten der Zusammensetzung $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}U^{VI}O_6$ mit B^{III} = Sm - Er, Y beobachtet [37-39]. Bei der ebenfalls reversiblen Umwandlung der HT ⟶ TT steigt c an, während a abnimmt und b praktisch unverändert bleibt.

Für die Perowskite vom Typ $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ konnte gezeigt werden, daß die Umwandlung HT ⟶ TT mit Ordnungsphänomenen - nämlich der Bildung und Ausrichtung von gestauchten UO_6 - Oktaedern - verknüpft ist [25,40]. Die Ordnung wird durch eine träns-ständige Anordnung von Fehlstellen in zwei der sechs einem UO_6 - Oktaeder benachbarten Oktaederpositionen erreicht. Befindet sich in den Verbindungen $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ mit B^{I} = Li, Na auf diesen Plätzen einwertiges Lithium bzw. Natrium, so besteht durch deren niedrige Ladung für das sechswertige Uran ebenfalls die Möglichkeit den Sauerstoff stärker zu beanspruchen und gestauchte UO_6 - Oktaeder auszubilden. Dies zeigt sich bei der Betrachtung der Schwingungsspektren des Verbindungspaars $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ und $Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}UO_6$. Zum Vergleich zeigt die Abb. 33 einen Ausschnitt aus den IR - Spektren der HT - und TT - Formen gemeinsam mit dem Spektrum von Ba_2CaUO_6, welches nahezu reguläre UO_6 - Oktaeder besitzt. Beim Übergang HT ⟶ TT wird sowohl für $Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/2}UO_6$ als auch für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ im ν_3 - Bereich eine Intensitätsabnahme der Schwingungen mittlerer Energie (530 - 540 cm^{-1}) beobachtet.

Die Ähnlichkeit in den Eigenschaften der Verbindungen $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ und $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ zeigt sich auch bei einer

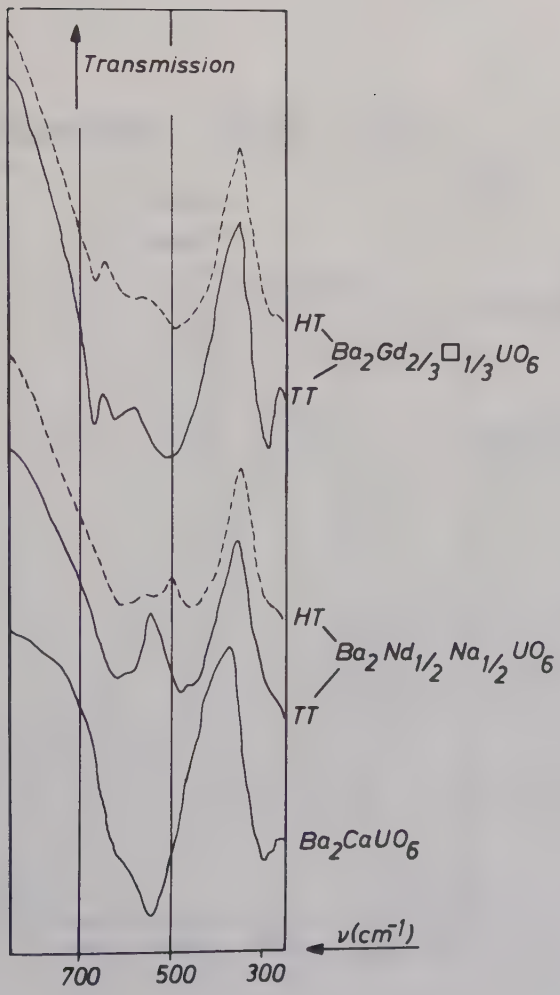


Abb. 33 IR - Spektren

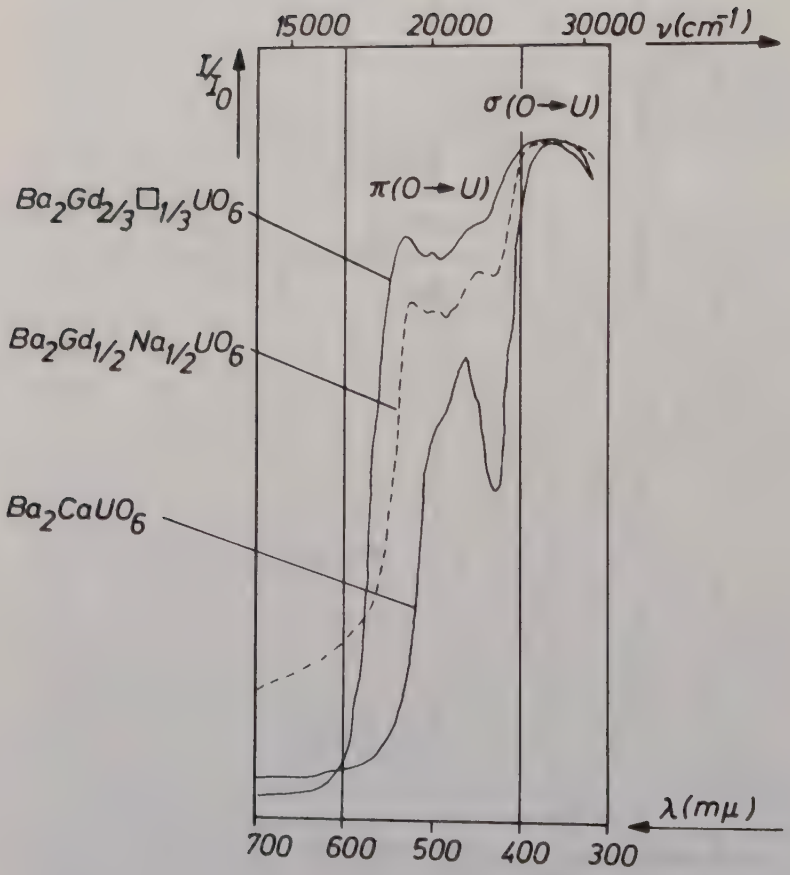


Abb. 34 Elektronenspektren

Gegenüberstellung der Elektronenspektren in Abb. 34; hier ist auch das Spektrum von Ba_2CaUO_6 aufgenommen. In dieser Verbindung liegen nahezu reguläre UO_6 - Oktaeder vor; die charge transfer - Übergänge vom Sauerstoff zum U^{VI} von π - Charakter - die vordere Bandengruppe - und von σ - Charakter - die hintere Bandengruppe - sind schmal, wie für gleiche U - O - Abstände zu erwarten ist. Sowohl bei den Perowskiten mit Alkali, als auch bei denen mit Fehlstellen, ist insbesondere die starke Verbreiterung des π - charge transfers charakterisitisch, bereits hieran wird das Auftreten kurzer U - O - Abstände erkennbar.

Die enge Verwandschaft zwischen den polymorphen Verbindungen vom Typ $Ba_2B^{I}_{1/2}B^{III}_{1/2}UO_6$ und $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ stellt ein weiteres Beispiel dafür dar, daß die kleineren Alkalionen im Gitter vergleichbare Funktionen wie Kationenfehlstellen übernehmen können. Die bisher bekannten Fälle gehören zu den hexagonalen Perowskitstapelvarianten: Im $Ba_8Li_2M^{V}_6O_{24}$, M^{V} = Nb, Ta [9, 41] und $Ba_{10}Li_4W_6O_{30}$ [9-13] werden Zweiergruppen von flächenverknüpften Oktaedern je zur Hälfte durch Li^{I} und M^{V} bzw. W^{VI} besetzt, sodaß ein direkter Kontakt zweier hochgeladener Ionen in dieser Gruppierung vermieden wird. Nach gleichartigen Prinzipien sind die hexagonalen Stapelvarianten mit Kationenfehlstellen vom Typ $Ba_4B^{II}\square Re_2O_{12}$ [42], $Ba_5Ta_4\square O_{15}$ [43-46], $Ba_2B^{III}_{1/3}\square_{2/3}ReO_6$ [47,48], $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ [49,50] und $Ba_2Re^{VII}_{1/2}W^{VI}_{3/4}\square_{3/4}O_6$ [51] aufgebaut. In diesen Fällen ist ein direkter Kontakt von besetzten flächenverknüpften Oktaedern durch die Gitterfehlstellen unterbunden.

C. UNTERSUCHUNGEN IN DEN SYSTEMEN $A^{II}O - B^{I}_2O - M^{VI}O_3$ mit A^{II} = Ba, Sr; B^{I} = Li, Na, K und M^{VI} = W, U

1. Verbindungen mit M^{VI} = W

1.1. Allgemeines

Über die Existenz von Perowskiten in den Systemen $A^{II}O - B^{I}_2O - WO_3$ wurde schon mehrfach berichtet. SABATIER et al. [2,3] beschrieben Verbindungen der Stöchiometrie $A^{II}_2B^{I}WO_{5.5}$ mit A^{II} = Ba, Sr und B^{I} = Li, Na. Ein Ba - Li - Perowskit anderer Zusammensetzung $Ba_2Li_{0,8}W_{1,2}O_6 = Ba_{10}Li_4W_6O_{30}$ wurde erstmalig von NEGAS et al. [9] dargestellt; er besitzt eine hexagonale 10 L - Struktur mit a = $5,755_9$ Å und c = $23,71_9$ Å. Die entsprechende Na - Verbindung $Ba_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6 = Ba_{10}Na_4W_6O_{30}$ ist - mit einer Gitterkonstante von 2a = 8.31_6 Å - zuerst von KAPYSHEV et al. beschrieben worden [14]. Nach BOSENKO et al. [16] existiert ein Perowskit $Sr_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6 = Sr_{10}Na_4W_6O_{30}$ mit a = 4,00 Å und nach BLASSE [12] die entsprechende Li - Verbindung $Sr_2Li_{0,8}W_{1,2}O_6 = Sr_{10}Na_4W_6O_{30}$ als 1:1 geordneter kubischer Perowskit. Hier fehlen jedoch Angaben über die Größe der Elementarzelle.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten $Ba_2LiWO_{5\ 1/2}\square_{1/2}$ und $Ba_2NaWO_{5\ 1/2}\square_{1/2}$ dargestellt - die nach [2] als kubische 1:1 geordnete Perowskite mit a = $8,19_2$ Å bzw. a = $8,32_5$ Å existieren sollen - und auf ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Hier waren insbesondere der Einfluß der Alkaliionen und die Auswirkungen der Lücken im Anionengitter auf die Schwingungs - und Elektronenspektren von Interesse.

1.2. Versuche zur Darstellung von $Ba_2LiWO_{5\ 1/2}\square_{1/2}$

Das stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, Li_2CO_3 und WO_3 wurde fein verrieben, 10 h bei 500 °C und 24 h bei 1000 °C geglüht. Das so erhaltene weiße Reaktionsprodukt erwies sich als inhomogen. Auf der Zählrohraufnahme waren neben den Interferenzen eines 1:1 geordneten kubischen Perowskits mit

$a = 8{,}16_0$ Å noch weitere schwächere Reflexe zu erkennen, die sich hexagonal mit a = 5.75 Å und c = 23,71 Å indizieren liessen. Ein Vergleich der Gitterkonstanten zeigt, daß es sich bei letzterem um $Ba_2Li_{0,8}W_{1,2}O_6 = Ba_{10}Li_4W_6O_{30}$ ($a = 5{,}75_5$ Å; $c = 23{,}71_9$ Å) handelt. Weiterhin sind im IR - Spektrum des Reaktionsprodukts neben den typischen Perowskitschwingungen auch Frequenzen beobachtbar, die Schwingungen des CO_3^{2-} - Ions entsprechen. Die Präparate enthalten also Carbonat, das nur durch Umsetzung von freiem BaO und/oder Li_2O mit dem CO_2 der Luft entstanden sein kann.

Die Bildung eines einheitlichen Perowskits $Ba_2LiWO_{5\ 1/2}\square_{1/2}$ mit der von SABATIER angegebenen Gitterkonstante von $a = 8{,}19_2$ Å wurde in keinem Ansatz beobachtet. Die Gitterkonstante ist etwas größer als die der kubischen Phase ($a = 8{,}16_0$ Å), die bei diesen Versuchen erhalten wurde.

1.3. Versuche zur Darstellung von $Ba_2NaWO_{5\ 1/2}\square_{1/2}$

Die Darstellung wurde entsprechend der Li - Verbindung (s.o.) vorgenommen. Im Röntgendiagramm des weißen Reaktionsprodukts waren neben den Reflexen eines 1:1 geordneten kubischen Perowskits mit $a = 8{,}31_8$ Å noch schwach die intensivsten Linien von $BaCO_3$ zu erkennen. Die IR - Spektren bestätigen dies, denn hier finden sich neben den Schwingungen eines Perowskits (s. unter B 2.1.) starke Banden, die auf die Gegenwart von Carbonat zurückzuführen sind. Ein Präparat der Zusammensetzung $Ba_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6 = Ba_{10}Na_4W_6O_{30}$ besitzt bei gleichen Darstellungsbedingungen mit $a = 8{,}31_5$ Å praktisch die gleiche Gitterkonstante wie der bei Einwaage auf $Ba_2NaWO_{5,5}$ erhaltene Perowskit. Ein Vergleich beider Röntgenaufnahmen ergibt eine identische Intensitätsabfolge der Reflexe. Weiterhin zeigen beide im IR im Bereich der ν_3 (asymmetrische Valenzschwingung) das gleiche Aufspaltungsmuster (s. Abb. 35). Im IR - Spektrum von $Ba_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6 = Ba_{10}Na_4W_6O_{30}$ sind im Gegensatz zu demjenigen des Präparats $Ba_2NaWO_{5,5}$ jedoch keine Carbonatbanden mehr zu beobachten (vgl. Abb. 35).

Diese Ergebnisse zeigen, daß es sich bei dem von SABATIER

beschriebenen Perowskit $Ba_2NaWO_{5,5}$ (a = $8,32_5$ Å) in Wirklichkeit um $Ba_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6$ = $Ba_{10}Na_4W_6O_{30}$ mit a = $8,31_5$ Å handelt. In Ergänzung zu den Angaben von KAPYSHEV konnten hier bei $Ba_2Na_{0,8}W_{1,2}WO_6$ Überstrukturreflexe festgestellt werden.

In Tab. 30 sind die Analysendaten+) und die Ergebnisse der Dichtebestimmung für $Ba_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6$ aufgeführt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten.

Tab. 30 Analysendaten und Dichtewerte für $Ba_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6$

Wolfram [%]		Natrium+) [%]		Dichte [g/cm³]	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
36,3	36,26	3,02	2,99	$6,8_6$	7,04

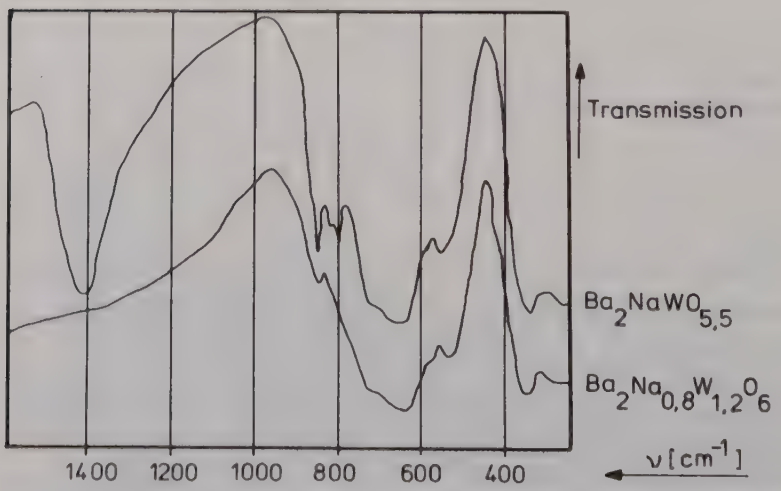


Abb. 35 IR - Spektren

+)Der Na - Gehalt wurde mit einer Na^+ - spezifischen Glaselektrode (EA 109 Na) der Firma Metrohm nach der Methode des bekannten Eichzusatzes bestimmt.

1.4. Darstellung von $Sr_2Li_{0,8}W_{1,2}O_6$ und $Sr_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6$ [+)]

Zur Darstellung wurde das stöchiometrische Gemisch aus $SrCO_3$, Li_2CO_3 bzw. Na_2CO_3 und WO_3 fein verrieben und 10 h bei 500 °C sowie 20 h bei 1000 °C an Luft geglüht. Zur vollständigen Umsetzung waren mehrere kurze Glühperioden bei 1300 °C erforderlich. Die schon beträchtliche Flüchtigkeit der Alkalioxide bei dieser hohen Temperatur erforderte vor jeder Behandlung bei 1300 °C die Zugabe von 5 - 10 % Alkalicarbonat.

Beide Verbindungen erwiesen sich als röntgenographisch einheitlich. Sie kristallisieren in einem kubischen geordneten Perowskitgitter mit a = 7,94$_7$ Å ($Sr_2Li_{0,8}W_{1,2}O_6$) und a = 8,17$_4$ Å ($Sr_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6$). In den IR - Spektren beider Präparate sind keine Carbonatbanden zu erkennen, sodaß eine Verunreinigung durch überschüssiges Carbonat ausgeschlossen werden kann.

Die Gitterkonstante des von BOSENKO beschriebenen Perowskits $Sr_2Na_{0,8}W_{1,2}O_6$ liegt dagegen mit 2xa = 8,00 Å deutlich niedriger [16]. Von SABATIER wurden die beiden Perowskite $Sr_2LiWO_{5,5}$ mit a = 7,93$_5$ Å und $Sr_2NaWO_{5,5}$ mit a = 8,16$_4$ Å beschrieben [2].

[+)] Die Synthese dieser Perowskite war von Interesse, weil bei den Untersuchungen in den Systemen $Sr_2B^I_{1/2}B^{III}_{1/2}WO_6$ (s. unter B 1.2.2.2.) Verunreinigungen auftraten, von denen angenommen werden konnte, daß es sich um Verbindungen dieser Stöchiometrie handelte.

2. Verbindungen mit M^{VI} = U

2.1. Allgemeines

Die Darstellung von Uranperowskiten der Stöchiometrie $Ba_2B^IUO_{5,5}$ (B^I = Li, Na) wurde von SABATIER [4] beschrieben; sie kristallisieren rhombisch:
$Ba_2LiUO_{5,5}$: a = 6,02$_6$ Å, b = 6.05$_8$ Å, c = 8,54$_5$ Å
$Ba_2NaUO_{5,5}$: a = 6,10$_9$ Å, b = 6,14$_5$ Å, c = 8,67$_6$ Å.
Eine Verbindung der Zusammensetzung $Ba_2Li_{0,8}U_{1,2}O_6$ existiert nach JACOBSON et al. [15] als pseudokubischer Perowskit mit a = 8,53$_6$ Å.

Ebenso wie die Verbindungen mit M^{VI} = W waren die Perowskite der Stöchiometrie $Ba_2B^IUO_{5,5}$ im Hinblick auf die Aussagen von Interesse, die Röntgendaten, Schwingungs - und Elektronenspektren über den Einfluß der Alkaliionen und der Lücken im Anionengitter liefern.

Zur Darstellung wurden folgende Untersuchungsmethoden angewandt.

I) Carbonatmethode:
Das stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, $B^I_2CO_3$ (B^I = Li, Na, K) und U_3O_8 bzw. UO_3 wurde fein verrieben und 10 h bei 500 °C sowie 20 h bei 950 °C an Luft geglüht.

II) Nitratmethode:
Das jeweilige stöchiometrische Gemisch aus $Ba(NO_3)_2$, $B^I_2CO_3$ (B^I = Li, Na, K) und U_3O_8 wurde mit konzentrierter HNO_3 versetzt und zur Trockne eingedampft. Nach Zersetzung der Nitrate bei ca. 550 °C wurden die feinpulverisierten Reaktionsprodukte 10 h bei 600 °C und weitere 20 h bei 950 °C an Luft geglüht.

III) Ampullenmethode:
Ba_3UO_6, Na_4UO_5 und UO_3 wurden im berechneten Verhältnis eingewogen, unter Vakuum in Quarzampullen mit Korundeinsatz eingeschmolzen und 10 h bei 900 °C getempert.

2.2. Versuche zur Darstellung von $Ba_2LiUO_{5\ 1/2}\square_{1/2}$

Die Präparate der Stöchiometrie $Ba_2LiUO_{5\ 1/2}\square_{1/2}$, die nach I oder II dargestellt wurden, enthielten außer einer pseudokubischen Perowskitphase mit a = $8,54_4$ Å noch Anteile an $BaCO_3$, die sowohl röntgenographisch als auch IR - spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Die Gitterkonstante liegt bei dem von JACOBSON für $Ba_2Li_{0,8}U_{1,2}O_6$ angegebenen Wert von $8,53_6$ Å; Hinweise auf einen rhombisch deformierten Perowskit mit den von SABATIER für $Ba_2LiUO_{5,5}$ angegebenen Werten konnten dagegen nicht erhalten werden.

2.3. Versuche zur Darstellung von $Ba_2NaUO_{5\ 1/2}\square_{1/2}$

Auf den Zählrohraufnahmen der nach I oder II dargestellten Präparate zeigten sich neben den Linien eines pseudokubischen Perowskits (a = $8,67_0$ Å) die Reflexe von $BaCO_3$. Im IR - Spektrum waren ebenso wie bei den Li - Präparaten neben den charakteristischen Perowskitschwingungen wieder intensive Carbonatbanden zu beobachten.

Die nach III hergestellten Präparate erwiesen sich zwar als röntgenographisch homogen, doch nach 5 - 10 minütigem Stehen an Luft waren im IR - Spektrum starke Carbonatbanden erkennbar. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß im Reaktionsprodukt unumgesetztes röntgenamorphes Ba - bzw. Na - Oxid vorliegt, daß sich an Luft zu Ba - bzw. Na - Carbonat umsetzt.

Bei keinem Ansatz der Stöchiometrie $Ba_2NaUO_{5\ 1/2}\square_{1/2}$ wurde die Bildung des von SABATIER beschriebenen rhombischen Perowskits, dem diese Zusammensetzung zukommen soll, beobachtet.

2.4. Versuche zur Darstellung von $Ba_2KUO_{5\ 1/2}\square_{1/2}$

Die nach Methode I oder II dargestellten Präparate erwiesen sich als röntgenographisch einheitlich: die IR - Spektren enthielten jedoch neben den Perowskitschwingungen intensive Carbonatbanden. Auf den Zählrohraufnahmen waren die Reflexe eines 1:1 geordneten kubischen Perowskits (a = $8,87_8$ Å) zu erkennen mit $\alpha_1\alpha_2$ - Aufspaltung bei höheren Winkelmarken.

Die Auslöschungsbedingung (h k l : alle gerade oder ungerade) wird erfüllt. Die Carbonatbanden im IR - Spektrum liessen die Stöchiometrie $Ba_2KUO_{5,5}$ jedoch als unwahrscheinlich erscheinen. Durch Änderung der Zusammensetzung konnte dies bestätigt werden. So ließ sich, bei einem konstanten Ba : U - Verhältnis von 2 : 1, der Kaliumanteil auf 0,55 verringern, ohne daß Veränderungen im Röntgendiagramm (gleiche Gitterkonstante und Intensitätsverteilung) zu erkennen waren. Allein im IR - Spektrum ließ sich eine deutliche Intensitätsabnahme der Carbonatbanden beobachten; sie waren jedoch im Präparat " $Ba_2K_{0,55}UO_{5,275}$ " immer noch vorhanden. Bei einer weiteren Verringerung des Kaliumanteils zeigten sich im Röntgendiagramm neben den bei unveränderten Winkelmarken erscheinenden Perowskitinterferenzen bereits die Reflexe der Kalium - freien Verbindung $BaUO_4$.

2.5. Untersuchungen im System BaO - Na_2O - UO_3

Wie die Untersuchungen für zahlreiche unterschiedliche Verhältnisse von BaO : Na_2O : UO_3 ergaben, lassen sich im ternären Diagramm BaO - Na_2O - UO_3 3 Gebiete unterscheiden in denen Perowskitphasen existent sind; diese werden mit P_1, P_2 und P_3 bezeichnet. Eine scharfe Trennung der einzelnen Bereiche wird nicht beobachtet.

Die Darstellung der Präparate erfolgte nach der unter 2.1. beschriebenen Carbonatmethode. Im P_1 - Bereich war zur vollständigen Umsetzung sehr kurzzeitiges (~5 min) Erhitzen auf 1300 °C notwendig.

P_1 - Bereich:

Bei der Perowskitphase im Bereich P_1 handelt es sich um bariumreiche Verbindungen mit einem Ba : U - Verhältnis zwischen >2,2 : 1 und 3 : 1 und mit einer Gitterkonstante von $a \simeq 8{,}84$ Å. Der Na - Anteil lässt sich stark variieren, ohne daß sich die Gitterkonstanten ändern. Die Zählrohraufnahmen zeigen das Linienmuster 1 : 1 geordneter kubischer Perowskite mit $\alpha_1\alpha_2$ - Aufspaltung bei höheren Winkelmarken. Die Auslöschungsbedingungen (h k l : alle gerade oder ungerade) werden erfüllt. Die IR - Spektren weisen keine Carbonatbanden auf. Im P_1 - Bereich lässt sich bei gleichem Ba : U - Verhältnis

auch Na^+ durch Li^+ bzw. K^+ ersetzen. Mit diesen Ionen (Li^+ oder K^+) werden ebenfalls 1 : 1 geordnete kubische Perowskite erhalten. Die Gitterkonstanten ändern sich entsprechend dem Ionenradius des einwertigen Ions. Bei längerem Erhitzen (~ 1 h) bei 1300 °C gehen die kubischen Phasen (mit Li^+ bzw. K^+) irreversibel in eine tetragonale Modifikation ($a \simeq 8{,}97$ Å; $c \simeq 8{,}75$ Å) über.

P_2 - Bereich:

In diesem Bereich liegt das Ba : U - Verhältnis bei $< 2{,}2 : 1$; die 1 : 1 geordneten Perowskite besitzen Gitterkonstanten mit $a \simeq 8{,}67$ Å. Im P_2 - Bereich lässt sich der Anteil aller Komponenten BaO, Na_2O und UO_3 stark verändern, ohne daß ein merklicher Einfluß auf die Gitterkonstante festzustellen ist (z. Bsp.: $Ba_2Na_{0,75}UO_{5,375}$ mit $a = 8{,}67_0$ Å und $Ba_{1,5}NaUO_5$ mit $a = 8{,}66_1$ Å). In allen Präparaten zeigen sich teils im Röntgendiagramm die $BaCO_3$ - Reflexe und/oder (s. u.) im IR - Spektrum Carbonatbanden.

Im Gegensatz zu dem entsprechenden W - System konnte ein Perowskit der Stöchiometrie $Ba_2Na_{0,8}U_{1,2}O_6$ nicht erhalten werden.

P_3 - Bereich:

Bei einem Ba:Na:U - Verhältnis (~1:1:1) wird im Röntgendiagramm eine weitere Perowskitphase mit $a \simeq 8{,}39$ Å beobachtet. Als Verunreinigung zeigen die Zählrohraufnahmen jedoch immer die Reflexe eines Perowskits mit $a \simeq 8{,}67$ Å (P_2 - Bereich).

Zusammenfassend läßt sich zum System BaO - Na_2O - UO_3 sagen, daß hier Perowskitphasen von vermutlich großen Phasenbreiten vorhanden sind. Im Gegensatz zu den Angaben von SABATIER konnte die Existenz von $Ba_2NaUO_{5,5}$ nicht bestätigt werden. Die hier vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die Zusammensetzung $Ba_2NaUO_{5,5}$ nicht die wirkliche Stöchiometrie der gesuchten Verbindung wiedergibt. Das gleiche gilt auch für das hypothetische $Ba_2LiUO_{5,5}$ bzw. $Ba_2KUO_{5,5}$.

Wie sich bei den Untersuchungen in den Systemen $A^{II}O$ - A^{I}_2O - $M^{VI}O_3$ gezeigt hat, erwies sich die IR - Spektroskopie neben den röntgenographischen Untersuchungen als sehr empfindliches und zuverlässiges Mittel, um Reaktionsumsätze zu verfolgen. Zum Nachweis von kleinen Anteilen an Carbonaten ist sie der Röntgenmethode sogar überlegen.

D. EXPERIMENTELLE ANGABEN

1. Ausgangsprodukte

Als Ausgangsverbindungen dienten La_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3, Y_2O_3 und Sc_2O_3 (jeweils 99,9 %) der Firma Rasmus und Co; In_2O_3 (99,999 %) der Firma Riedel-de Haën; WO_3 (puriss.) der Firma Fluka; Na_2CO_3 (p. A.), Li_2CO_3 (reinst), $BaCO_3$ (p. A.), $SrCO_3$ (Selectipur), $CaCO_3$ (p. A.), TeO_2 (LAB) und $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (p. A.) der Firma Merck.

Letzteres diente zur Darstellung von U_3O_8 bzw. UO_3. Dazu wurde aus einer heißen wässrigen Uranylnitratlösung mit verdünntem Ammoniak gelbes " Ammoniumdiuranat " ausgefällt; mit viel heißem Wasser gewaschen, bei etwa 110 °C getrocknet und fein verrieben. Das so erhaltene feine Pulver wurde bei 750 °C an der Luft zu moosgrünem U_3O_8 zersetzt, bzw. zu orangefarbenem UO_3 unter langsamen Aufheizen bei 450 °C (gelinder O_2 - Strom, ca 30 h).

Sämtliche Umsetzungen wurden in Korundtiegeln durchgeführt.

2. Analysen

2.1. Te - Analysen [52]

Etwa 200 mg der Te - Verbindungen wurden in wenig verdünnter Salzsäure (HCl : H_2O = 1 : 3) gelöst und auf 200 ml verdünnt; nach Zusatz von Hydrazinnitrat ca. 2 h bei 60 °C erhitzt. Das ausgeschiedene elementare Tellur wurde im Glasfiltertiegel G 4 gesammelt, zuerst mit warmen Wasser und abschließend mit Methanol gewaschen, 2 h bei 110 °C getrocknet und ausgewogen.

2.2. W - Analysen [22]

Von den W - haltigen Verbindungen wurden ca. 150 mg mit wenig heißer konz. HNO_3 versetzt, mit 50 ml H_2O verdünnt und mit konz. NaOH - Lösung gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Zugabe von 10 ml 0,1 n Titriplex III - Lösung und 10 ml 4 % - iger alkoholischer Oxinlösung wurde mit H_2O auf ca. 200 ml verdünnt, beinahe bis zum Sieden erwärmt und in der Hitze unter Rühren tropfenweise Eisessig bis zur einsetzenden Trübung zugegeben. Nach erneutem Aufkochen der schwach sauren

Lösung bildet sich ein flockiger Niederschlag, der nach etwa 10 h im Glasfiltertiegel G 4 gesammelt, mit heißem Wasser gewaschen, ca. 2 h bei 120 °C getrocknet und als $WO_2(C_9H_6ON)_2$ gewogen wurde.
Stöchiometrischer Faktor: 0,36468

2.3. U - Analysen [53]

Bei den U - Verbindungen wurden ca. 150 mg Substanz in heißem Königswasser aufgelöst und danach die Salpetersäure abgeraucht. Die auf 150 ml verdünnte Lösung wurde mit 10 ml 10 % - iger NaAEDTA - und 10 ml 20 % - iger NH_4Ac - Lösung versetzt und auf 70 °C erwärmt, mit Ammoniak gegen Phenolphthalein neutralisiert und unter Umrühren mit 7 ml 4 % - iger alkoholischer Oxinlösung gefällt. Die Probe wurde etwa 10 h stehengelassen, durch einen Glasfiltertiegel G 4 abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, der Niederschlag 2 h bei 120 °C getrocknet und als $UO_2(C_9H_6ON)_2$ ausgewogen.
Stöchiometrischer Faktor: 0,3384

2.4. Li - und Na - Analysen

Die Alkalianalysen wurden flammenphotometrisch in Emission mit dem Atomabsorptionsspektralphotometer Modell 1248 Analog von Beckman mit Emissionszusatz durchgeführt. Der Brenner wurde mit einem Acetylen / Luft - Gemisch betrieben.

2.4.1. Te - Verbindungen

Es wurden 100 mg Substanz eingewogen, mit 5 ml konz. HCl versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Um den Einfluß der Fremdionen - Ursache für chemische und / oder physikalische Interferenzen - auszugleichen, fanden zur Erlangung der Eichkurve Standards Verwendung, die äquivalente Mengen an Ba, Te und B^{III}- Ionen enthielten. Dies wurde erreicht, indem z. Bsp. bei den Li - Bestimmungen die entsprechende Na - Verbindung (jeweils 100 mg) in 5 ml konz. HCl gelöst und mit verschiedenen Mengen an Li - Lösung versetzt wurden. Für die Na - Bestimmungen wurden dann entsprechend die Li - Verbindungen eingesetzt. Sämtliche Verbindungen (zur Standarderstellung) und Reagenzien wurden zuvor flammenphotometrisch auf Li - bzw. Na - Gehalt untersucht.

2.4.2. W - Verbindungen

Bei den W - haltigen Präparaten wurde das gleiche Verfahren wie bei den Te - Verbindungen (2.4.1.) angewandt; als Lösungsmittel diente jedoch eine Mischung aus 2,5 ml konz. HCl und 5 ml H_2O_2 (30 %).

2.4.3. U - Verbindungen

Die bei den U - haltigen Präparaten verwendete Bestimmungsmethode unterschied sich von derjenigen bei den Te - Verbindungen (2.4.1.) allein durch die Wahl des Lösungsmittels. Es wurde eine Mischung aus 5 ml konz. HCl und 1 ml konz. HNO_3 eingesetzt.

3. Dichtebestimmung

Die Dichte wurde pyknometrisch bei 22,2 °C bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente n - Octan. Die Temperatureinstellung erfolgte in einem Thermostaten. Die Dichte wurde nach der Formel

$$d_{Subst.} = \frac{m_{Subst.}}{V_{ges.} - \frac{m_{ges.} - m_{Subst.}}{d_{Oc}}} \quad g / cm^3$$

berechnet.

Dabei sind:

$m_{Subst.}$ = eingewogene Substanzmenge in g
$m_{ges.}$ = Gewicht von Substanz und Octan in g
$V_{ges.}$ = Volumen von Substanz und Octan in cm^3
d_{Oc} = Dichte von Octan.

Die röntgenographische Dichte wurde aus den Gitterkonstanten nach

$$d_{röntg.} = \frac{n \cdot MG}{V \cdot N_L}$$

MG = Molekulargewicht
n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
V = Volumen der Elementarzelle
N_L = Loschmidtsche Zahl

4. Röntgenographische Messungen

Die Röntgenaufnahmen wurden mit selbstregistrierenden Zählrohrgoniometern der Firme Philips aufgenommen. Die Reflexwinkel wurden mit dem 220 - Reflex ($2\vartheta = 64{,}58°$) eines Goldpräparats korrigiert. Als Wellenlänge der $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung wurde $\lambda = 1{,}5418$ Å eingesetzt [54]. Sobald bei höheren Beugungswinkeln die $\alpha_1\alpha_2$ - Aufspaltung deutlich wurde, geschah die Auswertung mit $\lambda_{\alpha 1}$ und $\lambda_{\alpha 2}$.

Die Gitterkonstanten wurden so weit verfeinert, daß die damit berechneten $\sin^2\vartheta$ - Werte mit den gefundenen $\sin^2\vartheta$ - Werten der höheren Beugungswinkel optimal übereinstimmten.

5. Intensitätsberechnungen

Zur Auswertung wurden die Röntgenaufnahmen mit einem selbstregistrierenden Philips - Zählrohrgoniometer mit kleiner Registriergeschwindigkeit (1/8° / min) bei großem Papiervorschub (5 mm / min) aufgenommen. Die Intensitäten der einzelnen Reflexe wurden durch Ausschneiden und Wiegen bestimmt, wobei der Reflex mit der größten Intensität gleich 1000 gesetzt wurde. Die Berechnungen wurden unter Verwendung eines Programms von JEITSCHKO und PARTHÉ [55] im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen ausgeführt. Anstelle der einzelnen Atomfaktoren wurden die Konstanten einer Näherungsgleichung [56] eingesetzt.

6. Schwingungsspektroskopische Messungen

6.1. IR - spektroskopische Messungen

Die Aufnahme der Infrarotspektren von den Verbindungen geschah nach der KBr - Methode mit dem Beckman Spektrographen IR 20 A im Wellenzahlenbereich von 4000 bis 250 cm^{-1}. Zur Bereitung der KBr - Tabletten wurden ca. 5 - 10 mg der Substanz mit 200 - 300 mg KBr verrieben und unter ca. 8 Tonnen Druck zu einer Tablette gepreßt. Die IR - Spektren erwiesen sich als von der Probenzubereitung unabhängig

6.2. FIR - spektroskopische Messungen

Die FIR - Spektren wurden mit dem Fourier - Spektralphotometer IFS 114 c der Firma Bruker im Bereich von 650 bis 100 cm^{-1} aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte, indem die Sub-

stanzen mit Polyäthylenpulver zu Tabletten gepreßt wurden.

6.3. Erläuterung zu den Abb.

Zur besseren Übersichtlichkeit sind die IR - und FIR - Spektren gemeinsam gezeichnet. Dazu wurde der Bereich der IR - Spektren von 600 - 1000 cm^{-1} bzw. 1200 cm^{-1} in die FIR - Spektren übertragen. Im Überschneidungsbereich ist eine Angleichung an die IR - Intensitäten vorgenommen worden.

6.4. Raman - spektroskopische Messungen

Die Präparate wurden in Glaskapillaren mit dem Gerät PH 1 der Firma Coderg gemessen. Als Lichtquelle diente die Erregerlinie eines Argon - Lasers bei 514,5 nm.

7. Reflexionsspektroskopische Messungen

Die Reflexionsspektren wurden im Bereich von 2500 bis 325 mμ mit dem selbstregistrierenden Zeiss - Spektralphotometer DMR 21 und dem Reflexionsansatz ZR 21 als Funktion der Wellenlänge kontinuierlich aufgenommen.

Darüber hinaus wurde der Absorptionsverlauf der Verbindungen mit M^{VI} = Te, W mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer Acta M 400 von Beckman im Bereich von 700 - 220 mμ kontinuierlich als Funktion der Wellenlänge gemessen.

Bei einigen Präparaten wurden Messungen mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II in Verbindung mit dem Reflexionsansatz RA 2 von 600 bis 210 mμ in Schritten von 5 mμ vorgenommen.

Als Standard diente im kurzwelligen Bereich 800 mμ $BaSO_4$ und im langwelligen Gebiet 800 mu sublimierter Schwefel. Die Bandenlagen wurden nach der Beziehung $\nu^* = \frac{1}{\lambda}$ in Wellenzahlen tabelliert.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] J. B. Goodenough u. J. M. Longo, Landolt - Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Band 4a, 1970 S. 126.

[2] R. Sabatier, M. Wathle, G. Baud u. J.-P. Besse, C. R. Acad. Sci. C 270, 49 (1970).

[3] R. Sabatier, M. Wathle, J.-P. Besse u. G. Baud, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 1597 (1971).

[4] J.-P. Charvillat, R. Sabatier u. G. Baud, Bull. Soc. Chim. Fr. 11, 2373 (1974).

[5] L. H. Brixner, Mater. Res. Bull. 9, 1041 (1974).

[6] D. Krol u. G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1328 (1975).

[7] J. Th. W. de Hair u. G. Blasse, J. Solid State Chem., im Druck

[8] G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 2126 (1976).

[9] T. Negas, R. S. Roth, H. S. Parker u. W. S. Brower, J. Solid State Chem. 8, 1 (1973).

[10] A. J. Jacobson, B. M. Collins u. B. E. F. Fender, Acta Crystallogr. B 30, 816 (1974).

[11] E. F. Jendrek Jr., A. D. Potoff u. L. Katz, J. Solid State Chem. 14, 165 (1975).

[12] G. Blasse, J. Solid State Chem. 14, 366 (1975).

[13] J. L. Hutchinson u. A. J. Jacobson, Acta Crystallogr. B 31, 1442 (1975).

[14] A. G. Kapyshev, V. V. Ivanova u. Yu. N. Venevtsev, Dokl. Akad. Nauk SSSR 167, 564 (1966).

[15] A. J. Jacobson, B. M. Collins u. B. E. F. Fender, Acta Crystallogr. B 30, 1705 (1974).

[16] A. A. Bozenko u. V. K. Yanovski, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. Ser. Khim. 12, 1072 (1976).

[17] K. C. Bleijenberg u. G. Blasse, J. Solid State Chem. 17, 71 (1976).

[18] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32, 751 (1976).

[19] S. Kemmler-Sack u. I. Jooss,
Z. anorg. allg. Chem. 429, 185 (1977).

[20] A. Fadini, I. Jooss, S. Kemmler-Sack, G. Rauser, H.-J. Rother, E. Schillinger, H.-J. Schittenhelm u. U. Treiber,
Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[21] H.-J. Schittenhelm, unveröffentlichte Ergebnisse.

[22] H.-J. Schittenhelm, Dissertation Tübingen 1976.

[23] H.-J. Schittenhelm u. S. Kemmler-Sack,
Z. anorg. allg. Chem. 431, 144 (1977).

[24] H.-J. Rother, unveröffentlichte Ergebnisse.

[25] S. Kemmler-Sack, I. Seemann u. H.-J. Schittenhelm,
Z. anorg. allg. Chem. 422, 115 (1976).

[26] A. Fadini, Molekülkraftkonstanten. Zur Theorie und Berechnung der Konstanten der potentiellen Energie der Moleküle. Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1976.

[27] A. Fadini u. S. Kemmler-Sack,
Z. anorg. allg. Chem. 436, 210 (1977).

[28] R. D. Peacock, Structure and Bonding, Vol. 22,
Rare Earths, S. 83 (1975).

[29] C. K. Jørgensen, Progress in Inorganic Chem.,
Interscience Publishers, New York - London - Sydney-Toronto, Vol 12, S. 101 (1970).

[30] J. L. Ryan, MTP International Review of Sciences Inorganic Chemistry Series one, Vol. 7, Lanthanides and Actinides, Butterworth, University Park Press S. 323 (1972).

[31] S. Kemmler-Sack,
Z. anorg. allg. Chem. 402, 255 (1973).

[32] S. Kemmler-Sack,
Z. anorg. allg. Chem. 402, 232 (1973).

[33] P. Caro u. J. Derouet,
Bull. Soc. Chim. 1, 46 (1972).

[34] J. L. Ryan u. C. K. Jørgensen,
J. Phys. Chem. 70, 2845 (1966).

[35] J. B. Gruber, E. R. Menzel u. J. L. Ryan,
J. Chem. Phys. 51, 3816 (1969).

[36] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry Oxford University Press 3rd ed. S. 84, 1962.

[37] S. Kemmler-Sack u. I. Hofelich,
Z. anorg. allg. Chem. 388, 4 (1972).
[38] S. Kemmler-Sack u. I. Jooss,
Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
[39] S. Kemmler-Sack u. I. Jooss, unveröffentlichte Ergebnisse.
[40] S. Kemmler-Sack u. I. Seemann,
Z. anorg. allg. Chem. 424, 39 (1976).
[41] B. M. Collins, A. J. Jacobson u. B. E. F. Fender,
J. Solid State Chem. 10, 29 (1974).
[42] J. M. Longo, L. Katz u. R. Ward,
Inorg. Chem. 4, 235 (1965).
[43] F. Galasso u. L. Katz,
Acta Crystallogr. 14, 647 (1961).
[44] J. Shannon u. L. Katz,
Acta Crystallogr. B 26, 102 (1970).
[45] J.-P. Fayolle u. B. Raveau,
C. R. Acad. Sci. Ser. C 279, 521 (1974).
[46] J. L. Hutchinson u. A. J. Jacobson,
J. Solid State Chem. 20, 417 (1977).
[47] S. Kemmler-Sack u. I. Jooss,
Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
[48] S. Kemmler-Sack, W. Wischert u. U. Treiber,
Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
[49] W. Wischert, H.-J. Schittenhelm u. S. Kemmler-Sack,
Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
[50] W. Wischert, H.-J. Schittenhelm u. S. Kemmler-Sack,
Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
[51] S. Kemmler-Sack,
Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
[52] G. Burchard, Dissertation Tübingen 1975.
[53] L. Erdey, Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse,
Band II, S. 584, Akademiae Kiadó Budapest, 1964.
[54] K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse,
Springer - Verlag, 1967
[55] W. Jeitschko u. E. Parthé, Fortran IV Program for the Intensity Calculation on Powdern Patterns, University of Pennsylvania, Philaldelphia 1966.
[56] F. H. Moore,
Acta Crystallogr. 16, 1169 (1963).
[57] H.-J. Schittenhelm, S. Kemmler-Sack und A. Fadini
Z. anorg. allg. Chem. 437, 197 (1977).

PROGRAMMANHANG

Programm zur Berechnung der Symmetriekraftkonstanten F_{11} bis F_{66} für XY_6 - Oktaeder (O_h) (Programmkarte 1) in Verbindung mit Berechnung von F_{33}, F_{34} und F_{44} nach dem Verfahren der nächsten Lösung (Programmkarte 2 und 3)

Von A. Fadini

Rechner: Texas Instruments SR 52

Eingabe der Programmkarte 1

reziproke Masse von X ⟶ STO 11
reziproke Masse von Y ⟶ STO 12
Abstand X - Y ⟶ STO 13
ν_1 ⟶ STO 14
ν_2 ⟶ STO 15
ν_3 ⟶ STO 16
ν_4 ⟶ STO 17
ν_5 ⟶ STO 18
ν_6 ⟶ STO 19

GTO 000 RUN Anzeige: F_{11}
RUN " : F_{22}
RUN " : F_{33} entkoppelt
RUN " : F_{44} entkoppelt
RUN " : F_{55}
RUN " : F_{66}

Eingabe der Programmkarte 2

0 ⟶ A'
0 ⟶ B'
0 ⟶ C'
0 ⟶ D'
0,01 ⟶ E' (Schrittweite)

RUN Anzeige: F_{34} obere Grenze
RUN Anzeige: F_{34} untere Grenze
RUN Anzeige: + 1
RUN Anzeige: - 1

Eingabe der Programmkarte 3

RCL 00 Anzeige: - 1 +/- Taste Anzeige: + 1 STO 00
RCL 05 Anzeige: positives G_{34} (wenn nicht positiv, siehe unter a,b,c)
RCL 10 Anzeige: + 0,01 +/- Taste Anzeige: - 0,01 STO 10

bei nicht positivem G_{34} eine der folgenden Möglichkeiten

a) + 1 → STO 00 + 0,01 → STO 10
b) - 1 → STO 00 + 0,01 → STO 10
c) - 1 → STO 00 - 0,01 → STO 10

GTO → 000

RUN Anzeige: F_{34}
RUN Anzeige: F_{34}

RCL 18 Anzeige: F_{33}
RCL 19 Anzeige: F_{44}

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE Symmetriekraftkonst. von XY_6 (0_h) PAGE / SEITE / PAGE 1 OF / VON / DE 2

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR Dr. A. Fadini DATE / DATUM / DATE Karte 1

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
000 112		RCL	
		1	
		4	
		SBR	
005 117		x!	
		÷	
		RCL	
		1	
		2	
		=	
010 122		STO	
		0	
		8	
		HLT	
		RCL	
015 127		1	
		5	
		SBR	
		x!	
		÷	
020 132		RCL	
		1	
		2	
		=	
025 137		STO	
		0	
		9	
		HLT	
		RCL	
		1	
030 142		1	
		x	
		2	
		+	
		RCL	
035 147		1	
		2	
		=	

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
		STO	
		0	
040 152		3	
		RCL	
		1	
045 157		x!	
		STO	
		0	
		1	
050 162		RCL	
		0	
		3	
		=	
		HLT	
055 167		RCL	
		1	
		1	
		x	
		4	
060 172		+	
		RCL	
		1	
		2	
		=	
065 177		x	
		2	
		÷	
		(	
		RCL	
070 182		1	
		3	
		x^2	
		)	
		=	
075 187		STO	

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
080 192		1	
		6	
		SBR	
		x!	
		STO	
085 197		0	
		1	
		÷	
		RCL	
090 202		0	
		3	
		=	
		HLT	
		RCL	
095 207		1	
		x	
		4	
		÷	
100 212		RCL	
		1	
		3	
		=	
		STO	
105 217		0	
		5	
		RCL	
		1	
110 222		8	
		SBR	
		x!	
		÷	
		RCL	

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
		0		A
		4		B
		RCL		C
		1		D
		7		E
		SBR		A'
		x!		B'
		STO		C'
		0		D'
		2		E'
		÷		Registers/ Register/ Mémoires
		RCL		00
		0		01
		4		02
		=		03
		HLT		04
		RCL		05
		1		06
		1		07
		x		08
		4		09
		÷		10
		RCL		11
		1		12
		3		13
		=		14
		STO		15
		0		16
		5		17
		RCL		18
		1		19
		8		Flags/Flags/ Kennungen
		SBR		0
		x!		1
		÷		2
		RCL		3
		=		4

TEXAS INSTRUMENTS

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE Symmetriekraftkonst. von XY_6 (0_h) PAGE / SEITE / PAGE 2 OF / VON / DE 2

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR Dr. A. Fadini DATE / DATUM / DATE Karte 1

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
000 112		1	
		2	
		÷	
		4	
		x	
005 117		(	
		RCL	
		1	
		3	
		x^2	
010 122		)	
		=	
		HLT	
		RCL	
015 127		1	
		9	
		SBR	
		x!	
		÷	
020 132		RCL	
		1	
		2	
		÷	
		2	
		x	
025 137		(	
		RCL	
		1	
		3	
		x^2	
030 142		)	
		=	
		HLT	
		LBL	
		x!	
035 147		x^2	
		x	
		5	

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
		.	
		8	
		9	
		1	
		4	
		6	
		EE	
		+/-	
		7	
		=	
		rtn	
050 162			
055 167			
060 172			
065 177			
070 182			
075 187			

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
				A
				B
				C
				D
080 192				E
				A'
				B'
				C'
				D'
				E'
085 197				Registers Register/ Mémoires
				00
				01
				02
				03
090 202				04
				05
				06
				07
				08
095 207				09
				10
				11
				12
				13
100 212				14
				15
				16
				17
				18
105 217				19
				Flags Flags Kennungen
				0
				1
				2
				3
110 222				4

TEXAS INSTRUMENTS

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE: Verfahren der nächsten Lösung — PAGE / SEITE / PAGE 1 OF / VON / DE 4

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR: Dr. A. Fadini — DATE / DATUM / DATE XXXXXXXXXX — Karte 2

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
000 112		LBL				STO				6		A
		A				0				RCL		B
		STO		140 157		7				0		C
		0				HLT				2		D
		1				LBL		080 192		÷		E
005 117		HLT				C'				RCL		A'
		LBL				STO				0		B'
		B		045 157		0				4		C'
		STO				8				=		D'
		0				HLT		085 197		STO		E'
010 122		2				LBL				0		Registers/ Register/ Mémoires
		HLT				D'				7		00
		LBL		050 162		STO				0		01
		C				0				STO		02
		STO				9		090 202		0		03
015 127		0				HLT				8		04
		3				LBL				LBL		05
		HLT		055 167		E'				sin		06
		LBL				STO				RCL		07
		D				1		095 207		0		08
020 132		STO				0				3		09
		0				HLT				x		10
		4		060 172		RCL				RCL		11
		HLT				0				0		12
		LBL				6		100 212		4		13
025 137		E				INV				=		14
		STO				if zrc				STO		15
		0		065 177		sin				1		16
		5				RCL				4		17
		HLT				0		105 217		-		18
030 142		LBL				1				(		19
		A'				'				RCL		Flags/ Flags/ Kennungen
		STO		070 182		RCL				0		0
		0				0				5		1
		6				3		110 222		x^2		2
035 147		HLT				=				)		3
		LBL				STO						4
		B'		075 187		0						

TEXAS INSTRUMENTS

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE: Verfahren der nächsten Lösung — PAGE / SEITE / PAGE 2 OF / VON / DE 4

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR: Dr. A. Fadini — DATE / DATUM / DATE XXXXXXXXXX — Karte 2

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
000 112		=				LBL				8		A
		STO				cos				if flg		B
		1		040 157		(				0		C
		5				RCL				tan		D
		RCL				0		080 192		RCL		E
005 117		0				1				1		A'
		1				-				8		B'
		+		045 157		RCL				STO		C'
		RCL				0				1		D'
		0				2		085 197		9		E'
010 122		2				)				HLT		Registers Register Mémoires
		=				x				st flg		00
		+/-		050 162		(				0		01
		STO				RCL				1		02
		1				1		090 202		+/-		03
015 127		2				4				x		04
		RCL				$\sqrt{x}$				GTO		05
		0		055 167		)				cos		06
		1				+				LBL		07
		x				(		095 207		tan		08
020 132		RCL				RCL				RCL		09
		0				1				1		10
		2		060 172		2				8		11
		=				x				HLT		12
		STO				RCL		100 212		1		13
025 137		1				0				STO		14
		3				5				0		15
		÷		065 177		)				0		16
		RCL				=				HLT		17
		1				'		105 217		+/-		18
030 142		5				2				STO		19
		=				'				0		Flags Flags/ Kennungen
		STO		070 182		RCL				0		0
		1				1				HLT		1
		1				5		110 222				2
035 147		INV				=						3
		st flg				STO						4
		0		075 187		1						

TEXAS INSTRUMENTS

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE: Verfahren der nächsten Lösung PAGE / SEITE / PAGE: 3 OF / VON / DE: 4

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR: Dr. A. Fadini DATE / DATUM / DATE: Karte 3

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
000 112		INV	
		st flg	
		4	
		RCL	
		1	
005 117		0	
		STO	
		1	
		2	
		RCL	
010 122		0	
		9	
		STO	
		1	
		5	
015 127		LBL	
		B	
		RCL	
		0	
		0	
020 132		x	
		(	
		(	
		RCL	
		1	
025 137		5	
		x	
		RCL	
		0	
		5	
030 142		x	
		2	
		-	
		RCL	
		0	
035 147		1	
		-	
		RCL	

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
		0	
		2	
		)	
		STO	
		x^2	
		-	
		(	
		4	
		x	
		RCL	
		0	
		3	
		x	
		RCL	
		0	
		4	
		x	
		RCL	
		1	
		5	
		RCL	
		1	
		)	
		)	
		)	
		$\sqrt{x}$	
		$\frac{1}{x}$	
		2	
		=	
		STO	
		1	
		9	

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
		RCL	
		1	
		8	
		$\frac{1}{x}$	
080 192		2	
		=	
		+/-	
		STO	
		1	
085 197		8	
		+	
		RCL	
		1	
		9	
090 202		=	
		STO	
		1	
		7	
		RCL	
		1	
095 207		8	
		-	
		RCL	
		1	
		9	
		=	
		STO	
		1	
		6	
100 212		9	
		=	
		$\frac{1}{x}$	
105 217		RCL	
		0	
		4	
		=	
110 222		STO	
		1	

Labels Label Labels
A
B
C
D
E
A'
B'
C'
D'
E'
Registers/ Register/ Mémoires
00
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
Flags/ Flags/ Kennungen
0
1
2
3
4

TEXAS INSTRUMENTS

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE: Verfahren der nächsten Lösung PAGE / SEITE / PAGE: 4 OF / VON / DE: 4

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR: Dr. A. Fadini DATE / DATUM / DATE: Karte 3

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
000 112		9	
		RCL	
		1	
		7	
		$\frac{1}{x}$	
005 117		RCL	
		0	
		3	
		=	
		STO	
010 122		1	
		8	
		-	
		RCL	
		0	
015 127		6	
		=	
		x^2	
		+	
		(	
020 132		(	
		RCL	
		0	
		7	
		-	
025 137		RCL	
		1	
		9	
		)	
		x^2	
030 142		)	
		+	
		(	
		(	
		RCL	
035 147		0	
		8	
		+	

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
		RCL	
		1	
		5	
		)	
		x^2	
		)	
		=	
		STO	
		1	
		4	
		RCL	
		1	
		5	
		+	
		RCL	
		1	
		2	
		=	
		STO	
		1	
		4	
		RCL	
		4	
		LBL	
		C	
		RCL	
		1	
		4	
		STO	
		1	
		3	
		GTO	
		B	
		LBL	
		A	

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires
		RCL	
		1	
		3	
		-	
080 192		RCL	
		1	
		4	
		=	
		if pos	
085 197		C	
		RCL	
		1	
		5	
		-	
090 202		(	
		2	
		x	
		RCL	
		1	
095 207		2	
		)	
		=	
		STO	
		1	
100 212		5	
		HLT	
		0	
		STO	
		1	
105 217		2	
		STO	
		1	
		3	
		GTO	
110 222		B	

Labels Label Labels
A
B
C
D
E
A'
B'
C'
D'
E'
Registers Register Mémoires
00
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
Flags Flags Kennungen
0
1
2
3
4

TEXAS INSTRUMENTS

Programm zur Berechnung von Bindungsabständen aus Valenzkraftkonstanten (Siebert - Badger - Jensovsky - Iteration) für XY_6 (O_h)
Von A. Fadini

Rechner: Texas Instruments SR 52

Eingabe der Programmkarte

4,194	→	STO 19	
1,477	→	STO 18	
1,068	→	STO 17	
0,15	→	STO 16	
1 oder 0	→	STO 15	
z_x	→	STO 01	(Ordnungszahl x)
z_y	→	STO 02	(Ordnungszahl y)
n_x	→	STO 03	(Hauptquantenzahl x)
n_y	→	STO 04	(Hauptquantenzahl y)
r_x	→	A	(Ionenradius)
r_y	→	B	(Ionenradius)
$f_{xy,N}$	→	C	

Start mit E

Ergebnis:		
	1.	N
RUN	2.	$r_{xy,N}$
RUN	3.	$f_{xy,1}$
RUN	4.	Summe der Radien

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE Bindungsgrade, -abstände PAGE / SEITE / PAGE 1 OF / VON / DE 2

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR Dr. A. Fadini DATE / DATUM / DATE

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
000 112		LBL				+/-				5		A
		A				x				7		B
		STO		040 152		RCL				)		C
		0				0				=		D
		7				1		080 192		STO		E
005 117		HLT				x				1		A'
		LBL				RCL				0		B'
		B		043 157		0				LBL		C'
		STO				2				x!		D'
		0				x		085 197		RCL		E'
010 122		8				7				1		Registers/Register/ Mémoires
		+				.				0		00
		RCL		050 162		2				log		01
		0				=				x		02
		7				STO		090 202		RCL		03
015 127		=				0				1		04
		STO				9				8		05
		0		055 167		÷				-		06
		6				RCL				RCL		07
		HLT				0		095 207		1		08
020 132		LBL				0				7		09
		C				=				+		10
		STO		060 172		1/x				(		11
		0				STO				RCL		12
		0				1		100 212		0		13
025 137		HLT				1				0		14
		LBL				$\sqrt{x}$				$x\sqrt{y}$		15
		E		065 177		x				3		16
		RCL				.				+/-		17
		0				4		105 217		x		18
030 142		3				3				RCL		19
		x				+				1		Flags/Flags/ Kennungen
		RCL		070 182		(				9		0
		0				RCL				)		1
		4				1		110 222		+		2
035 147		=				1				(		3
		y^x				x						4
		3		075 187		.						

TEXAS INSTRUMENTS

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE Bindungsgrade, -abstände PAGE / SEITE / PAGE 2 OF / VON / DE 2

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR Dr. A. Fadini DATE / DATUM / DATE

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
000 112		RCL				0				RCL		A
		1				0				0		B
		6		040 152		1				8		C
		x				=				HLT		D
		RCL				STO		080 192				E
005 117		1				1						A'
		5				4						B'
		)		045 157		RCL						C'
		=				1						D'
		STO				0		085 197				E'
010 122		0				STO						Registers Register Mémoires
		5				1						00
		x		050 162		3						01
		RCL				RCL						02
		0				1		090 202				03
015 127		0				4						04
		÷				1f pos						05
		RCL		055 167		x!						06
		0				RCL						07
		9				1		095 207				08
020 132		÷				0						09
		RCL				HLT						10
		0		060 172		RCL						11
		6				0						12
		=				5		100 212				13
025 137		STO				HLT						14
		1				RCL						15
		0		065 177		0						16
		-				9						17
		RCL				HLT		105 217				18
030 142		1				RCL						19
		3				0						Flags Flags/ Kennungen
		=		070 182		6						0
		x^2				HLT						1
		$\sqrt{x}$				RCL		110 222				2
035 147		-				0						3
		.				7						4
		0		075 187		HLT						

TEXAS INSTRUMENTS

L E B E N S L A U F

Heinz Roller,

geboren am 28. Juni 1948 in Maichingen als zweiter Sohn des Installateurs Helmut Roller und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Renz.

Schulbildung

1955 bis 1959 Volksschule in Maichingen

1959 bis 1967 Goldberg - Gymnasium in Sindelfingen, Reifezeugnis vom 20. Juni 1967

Grundwehrdienst

Ableistung vom 1. Juli 1967 bis 31. Dezember 1968

Studium

Beginnend mit dem Sommersemester 1969 Studium der Chemie und Physik für das Lehramt an Gymnasien an der Universität Tübingen.

Zwischenprüfung in Chemie und Physik am 7. April 1971. Wissenschaftliche Prüfung in Physik als Nebenfach am 16. Juli 1973. Wissenschaftliche Arbeit von Oktober 1973 bis März 1974 mit dem Thema "Untersuchungen an U^{V} - Perowskiten". Wissenschaftliche Prüfung in Chemie als Hauptfach am 15. Juli 1974.

Dissertation von August 1974 bis Mai 1978 an der Universität Tübingen im Institut für Anorganische Chemie I unter der Anleitung von Fr. Prof. Dr. S. Kemmler - Sack mit dem Thema " Über den Einbau von Alkaliionen in geordnete Sauerstoffperowskite mit Te^{VI}, W^{VI} und U^{VI}. "

Meine akademischen Lehrer waren:

M. Baumann, E. Bayer, W. Braunbek, J. Gelinek, F. Gönnenwein,
E. Kasper, S. Kemmler-Sack, W. Kraus, H. Krüger, D. Krug,
E. Lindner, G. Mack, H. Meier, G. Mertens, R. Mühleisen,
E. Müller, D. Oelkrug, G. Pausewang, K. Radbruch, H. Rau,
W. Rüdorff, W. Rundel, W. Schweizer, J. Stadler, H. Stegmann,
J. Strähle